

ISSN 0375-9329



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXII

ВЫП. I(77)

Март 1985

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXII

ВЫП. I(77)

Март 1985

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.А. Пальм (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXII. Вып. I(??). Март 1985.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Вликооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.

Подписано к печати 06.06.1985.

ИВ 04958.

Формат 60х84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,44.

Учетно-мадательских листов 6,84. Печатных листов 8,0.

Тираж 400.

Заказ № 633.

Цена 1 руб.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

УДК 541.12

AB INITIO SCF LCAO MO РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛ.  
IV. РАСЧЕТ СРОДСТВ К ПРОТОНУ. СОПОСТАВЛЕНИЕ С  
ЭКСПЕРИМЕНТОМ.

И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, В.А. Пальм  
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского  
госуниверситета и кафедра геофизики Тартуского гос-  
университета, 202400 Тарту, Эст. ССР

Поступило 17 декабря 1984 г.

Проведены ab initio SCF LCAO MO расчеты  
сродств к протону (РА) более 50 нейтральных и ани-  
онных оснований, используя систему программ Гаус-  
сиан-80/82. Геометрии исследуемых нейтральных мо-  
лекул и молекулярных ионов полностью оптимизирова-  
лись методом градиентов. Проведено обширное сопо-  
ставление набора результатов литературных и собст-  
венных расчетов (базисы ST0-3G, 3-21G, 4-31G,  
6-31G<sup>+</sup>, 3-21+G, 4-31+G) с экспериментально опре-  
деленными величинами РА указанных оснований. Для  
сравнения с одноэлектронным хартри-фоковским при-  
ближением рассмотрены корреляции эксперименталь-  
ных РА с величинами, рассчитанными в рамках теории  
возмущений Меллера-Плессета. На основе статистичес-  
кого анализа методом наименьших квадратов установ-  
лено, что для всех рассмотренных базисов между  
экспериментальными и вычисленными РА соблюдаются  
довольно общие линейные зависимости типа  $РА_{exp} =$   
 $= a + bРА_{calc}$ , где a и b характерны для данного

базиса и могут зависеть также и от исследуемого класса оснований. Как правило, стандартные погрешности в таких корреляциях в наименее благоприятных случаях не превышают 9 ккал/моль. При этом установлено, что как величины последнего типа, так и стандартные отклонения  $STDV$  теоретически вычисленных  $PA$  от соответствующих экспериментальных величин существенно зависят от базисного набора, будучи наименьшими для наиболее совершенных базисов. С использованием данных квантовохимических расчетов на основе вышеуказанных линейных соотношений, вычислены ожидаемые экспериментальные значения сродств к протону ряда соединений, для которых по тем или иным причинам отсутствуют экспериментально определенные значения  $PA$ .

В первой работе<sup>1</sup> из этой серии был проведен статистический анализ пригодности одноэлектронного неэмпирического  $ICAO MO$  приближения на базисах  $STO-3G$  и  $4-31G$  (система программ Гауссиан-70<sup>2</sup>) для предсказания величин сродств к протону  $PA$  различных классов нейтральных ( $B$ ) и анионных ( $A^-$ ) оснований. Базируясь на довольно ограниченном и неоднородном как с точки зрения качества расчетов, так и экспериментальных данных материале, был сделан вывод о существовании приближенных линейных зависимостей между рассчитанными на указанных базисах величинами  $PA$  и соответствующими экспериментальными значениями сродств к протону. В среднем такие линейности характеризовались средней стандартной погрешностью корреляции в порядка  $\pm 10$  ккал/моль. При этом нельзя не забывать, что из-за явно неполной оптимизации геометрии некоторых частиц (в частности,  $RO^-$ ,  $R_1R_2CON^+$  и т.д.) вычисленные значения  $PA$  сами иногда<sup>3, 4</sup> характеризуются погрешностью такого же порядка. Сравнимой неопределенностью отличались и некоторые из использованных для статистического анализа экспериментальных значений  $PA$ .

За истекшие последние 4–5 лет произошли существенные сдвиги в области использования и доработки неэмпири-

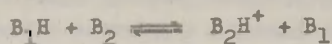
ческих методов расчета фундаментальных свойств молекул<sup>5--8</sup>. С развитием и массовым распространением высокоэффективных градиентных методов оптимизации геометрии молекул к настоящему времени накоплено значительное количество новых, более корректных результатов неэмпирических квантовохимических расчетов, позволяющих вычислить дополнительные значения средств к протону.

Наибольшее количество *ab initio* расчетов с полной оптимизацией геометрии методом градиентов выполнено с использованием системы Гауссиан-80<sup>8--10</sup>, развитой Дж. Поплом с сотр. при университете Карнеги-Меллона. Плодотворно используются и система Гауссиан 82/83, развитая У. Хери с сотр.<sup>11</sup> при Калифорнийском университете в г. Эрвайн, модифицированный и существенно дополненный вариант программы Гауссиан 76, используемый П.ф.Р. Шлайером<sup>12--14</sup> при университете Эрланген и программа Монстергаусс Пуаро и Петерсена<sup>15</sup> при университете Торонто. Значительный прогресс достигнут и в области дальнейшего накопления и уточнения экспериментальных значений средств к протону как нейтральных, так и анионных оснований<sup>16--23</sup>.

Указанные обстоятельства, очевидно, создают необходимость в новом, более современном и достаточно строгом количественном сопоставлении результатов теоретических расчетов РА с одной стороны, и экспериментальных значений РА, с другой.

Понятно<sup>8, 24</sup>, что достаточно близкой корреляции между вычисленными в однодетерминантном приближении (при условии "достаточной" гибкости базиса) значениями РА и соответствующими экспериментальными величинами, скорректированными путем учета поправки за счет разности нулевых энергий исходного и протонированного состояний, следует ожидать лишь в частном случае взаимной компенсации вкладов корреляционной и релятивистской поправок для депротонированной и протонированной форм основания. Теоретические соображения и накопленный по сей день практический опыт позволяют предположить, что вероятность соблюдения указанных ограничений, в частности относительно постоянства вклада корреляционной энергии, больше всего для т.н. изодесмических реакций, к числу которых отно-

саятся и реакции переноса протона типа:



С другой стороны, есть также основания предположить, что в случае реакции протонирования, по крайней мере для отдельных классов оснований (центров протонирования) относительным постоянством отличается разность вкладов нулевых энергий протонированного и депротонированного состояний, учет которой в принципе необходим для сравнения экспериментально измеренных средств к протону с теоретическими значениями  $PA$ .

В настоящей работе количественное сопоставление вычисленных ( $PA_{calc}$ ) и экспериментальных ( $PA_{exp}$ ) средств к протону проводилось, с одной стороны, путем вычисления для различных классов соединений (при фиксированном базисе) стандартных отклонений  $STDV$  экспериментально определенных величин  $PA_{exp}$  от соответствующих теоретических значений  $PA_{calc}$ .

$$STDV = \sqrt{\sum_{i=1}^n (PA_{exp(i)} - PA_{calc(i)})^2 / (n - 1)}, \quad (1)$$

где индекс  $i$  относится к  $i$ -тому соединению данной серии, состоящей из  $n$  оснований.

С другой стороны, сопоставление указанных величин проводилось также методом наименьших квадратов в рамках простого линейного уравнения:

$$PA_{exp} = a + b PA_{calc}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  -- константы.

Понятно, что стандартные отклонения  $s$  от линейностей этого типа в общем случае не идентичны вычисленным из уравнения (1) величинам  $STDV$ , которые наиболее непосредственным



образом характеризуют соответствие между теорией и экспериментом.

Как правило, сравнивались извлеченные из литературных источников или вычисленные в настоящей работе\* с использованием систем программ Гауссиан 80<sup>9</sup>, 10, Гауссиан 82/83<sup>11</sup> или Гауссиан 70<sup>2</sup>, в рамках хартри-фоковского однодетерминантного приближения, величины  $PA$  и экспериментальные сродства к протону (см. ниже). Использовались стандартные базисы типа STO-3G, 4-31G и т.д. Как правило, в корреляциях использовались только значения  $PA_{calc}$ , полученные с полной оптимизацией геометрии исходного и конечного состояний. Исключение составляют величины  $PA$  для замещенных пиридинов<sup>25</sup>, анилинов<sup>25, 26</sup>, фенолят-<sup>27</sup> и толуат-ионов (см. ниже)<sup>28, 29</sup>, для которых приведенные в литературе значения  $PA$  вычислены с неполной оптимизацией как длин связей, так и валентных и торсионных углов.

Все значения  $PA_{calc}$ , вычисленные нами в настоящей работе, получены на основе полных энергий полностью оптимизированных структур протонированной и депротонированной форм. Некоторые детали указанных расчетов приведены в Приложении к настоящей статье.

В настоящей работе проведено как сопоставление  $PA_{calc}$  с некорректированными за счет нулевых энергий экспериментальными значениями  $PA$ , так и с соответствующими величинами  $PA_{exp}$ , скорректированными за счет указанного вклада. На основе работ<sup>7, 8, 12, 24, 30--32, 54</sup> предполагалось, что коррекция в сродство к протону за счет нулевых колебаний является относительно постоянной величиной, которая определяется в первую очередь природой реакционного центра (центрального атома) и слабо зависит от заместителей. Использовались следующие (видимо, несколько переоцененные), усредненные по данным указанных источников значения, типичные для данного

---

\* Квантовохимические расчеты проведены на ЭВМ Харрис-Слэш-6 химотделения Калифорнийского университета, г. Эрвайн (И.А.К.), ЭС-1060 ВЦ ТГУ (И.А.К., У.Х.М) и Амдаль 470 У/6-П ВЦ университета Британской Колумбии (И.А.К.).



центра протонирования, поправочного члена, необходимого для коррекции экспериментально измеренных величин  $P_A$ :  $\nu^3$  азот в аминах  $RNH_2$  и анионах  $RNH^-$  -- 10 ккал/моль, азот в нитрилах и  $N_2$  -- 7,5 ккал/моль,  $\nu^3(ROH, RO^-)$  и  $\nu^2(RCHO)$  кислород -- 8,0 ккал/моль, фтор ( $RF$  и  $F^-$ ) -- 6 ккал/моль,  $\nu$  -углерод, ( $RC\equiv CH$ ) -- 4,5 ккал/моль и  $\nu^2$ -углерод (например,  $R_1R_2C=CH_2$ , бензол и т.д.) -- 6,5 ккал/моль, углерод в карбанионах ( $R_1R_2R_3C^-$ ) -- 7,5 ккал/моль, фосфор в фосфинах -- 7,5 ккал/моль и в  $RPH^-$  -- 6 ккал/моль, сера в  $RSH$  -- 8,0 ккал/моль и в  $HS^-$  -- 7 ккал/моль, кремний в  $SiH_3^-$  -- 8,5 ккал/моль. Благодаря появлению в результате присоединения протона к основанию в протонированной форме последнего трех дополнительных вибрационных степеней свободы, указанные поправки всегда приводят к увеличению численных значений  $P_{A,exp}$ .

Сводный исходный материал для статистического анализа методом наименьших квадратов в рамках уравнений (1) и (2) приведен в табл. I. Экспериментальные величины  $P_A$  заимствованы из различных литературных источников<sup>16--29, 33--40</sup>. Приведенные в работах<sup>33, 35</sup> величины скорректированы с учетом температурной поправки<sup>16, 22</sup>.

Началом отсчета шкалы средств к протону нейтральных оснований принят аммиак, которому присвоено значение  $P_A = 207.0$  ккал/моль<sup>\*</sup>. Для анионных оснований в основном сохранен масштаб, принятый в работах<sup>16, 17, 34, 37, 40, 42</sup>. По нашим оценкам погрешности для отдельных оснований, образующих шкалу средств к протону с общим размахом около 350 ккал/моль, составляют в среднем 2--5 ккал/моль.

Чтобы изучить эффект возможной неоднородности "тотальной" шкалы средств к протону, ввиду отсутствия полного спектра равновесных измерений в промежуточной области между гелием и водой, с одной стороны, и между нейтральными основани-

\* Необходимо отметить, что численное значение указанной величины до сих пор является дискуссионным: преимущественно приводятся различные величины от 202 до 208 ккал (см. работы<sup>22, 23, 33, 35, 36, 38, 39, 41</sup>).

ями (амины и др.) и анионами, с другой, проведены отдельные сопоставления  $PA_{calc}$  как с брутто шкалой  $PA$  (все 165 значений  $PA_{exp}$ , приведенные в табл. 1), так и с величинами  $PA$ , полученными преимущественно на основе равновесных газофазных экспериментов методами ионного циклотронного резонанса или масс-спектрометрии высокого давления.

Кроме того, в эту, так называемую равновесную шкалу (соединения № I--I4, I9--26, 29--31, 37--60, 73--86, 88--119; I2I--I65 из табл. 1)  $PA_{exp}$  были включены также некоторые другие основания ( $N$ ,  $N_2$ ,  $N^-$  и т.д.), значения  $PA_{exp}$  которых определены на основе достаточно надежных термодинамических расчетов.

Как оказалось, отдельный статистический анализ указанных двух шкал  $PA_{exp}$  в рамках соотношений (1) и (2) не привел к существенно различающимся результатам. Поэтому в дальнейшем изложении мы будем, в основном, пользоваться результатами статистической обработки данных для первой, более объемистой шкалы средств к протону.

Сравнение экспериментальных средств к протону с  $PA_{calc}$ , вычисленных на основе пост-хартри-фоковской модели, проведено с использованием  $PA_{calc}$ , полученных в приближении пертурбационной теории Меллера-Плессета<sup>12, 30</sup>

Статистическая обработка данных в рамках уравнений (1) и (2) проведена на ЭВМ ND-100 согласно программе, написанной одним из нас (В.А.П.).

Результаты такого статистического анализа данных в рамках соотношений (1) и (2) приведены в табл. 2. Ради краткости там представлены результаты только для средств к протону, исправленных с учетом вклада нулевой энергии. Можно отметить, что из-за сильной закоррелированности "натуральных" экспериментальных величин  $PA_{exp}$  (см. табл. 1) с исправленными за счет нулевой энергии значениями  $PA_{exp}$  (см. табл. 2, серия № I), замена первых величин последними не приводит к заметному изменению наклона  $b$  в уравнении (2). При этом, на  $\sim 8$  ккал/моль увеличивается отрезок ординаты  $a$  и уменьшается, примерно на эту же величину,  $STDV$ .

В общем случае такая обработка данных из табл. 1 прево

дилась для различных базисных наборов как для отобранных по определенным признакам подсерий (нейтральные или анионные О-основания, нейтральные С-основания или карбанионы и т.д., всего до 16 подсерий), так и для всей совокупности имеющихся данных. Стандартные отклонения  $s$  (уравнение (2)) серий, состоящих из нескольких подсерий, вычислены как на основе предположения о равенстве статистической "представительности" подсерий, так и с учетом статистических весов отдельных серий. В табл. 2 величины последнего типа ( $s_w$ ) представлены наряду с невзвешенными средними стандартными отклонениями от регрессионных прямых. Исключение значимо отклоняющихся точек (см. табл. 2, графа 3) в случае обработки данных в рамках уравнения (2) проводилось по критерию Стьюдента (1% уровень риска).

Как правило, в табл. 2 для большинства базисов представлены лишь результаты сопоставления экспериментальных и вычисленных величин  $PA$  для нейтральных и анионных оснований, рассматривая их в качестве как отдельных подсерий, так и единой выборки. Для базисов, в случае которых имеются результаты вычислений для достаточно большого числа оснований ( $STO-3G$ ,  $4-31G$ ,  $6-31G^{**}$ ), приводятся также результаты статистического анализа в рамках соотношений (1) и (2) отдельно для некоторых подсерий. Некоторые зависимости  $PA_{exp}$  от  $PA_{calc}$  для различных базисов представлены на рис. 1--3.

### Обсуждение результатов

К оценке результатов статистической обработки величин экспериментальных и вычисленных сродств к протону, в рамках соотношений (1) и (2), можно подойти следующим образом.

С одной стороны ясно, что наиболее непосредственным критерием степени адекватности расчета сродств к протону служит стандартное отклонение  $STDV$ , характеризующее статистически усредненную величину разности между экспериментальными и теоретическими значениями  $PA$ . Понятно, что в случае изоморфизма между теорией и экспериментом указанная величина должна быть неотличимой от нуля в пределах погрешностей определения сопоставляемых величин (в идеальном случае

Таблица I

Экспериментальные ( $PA_{\text{exp}}$ ) и вычисленные ( $PA_{\text{calc}}$ ) на различных базисах сродства к протону (в ккал/моль) некоторых нейтральных и анионных оснований<sup>a</sup>

Соединение		$PA_{\text{exp}}$	$PA_{\text{calc}}$						
пп			STG-3G	3-21G	4-31G	6-31G <sup>21</sup>	3-21+G	4-31+G	MP4/ 6-31G <sup>21,22</sup>
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
II	I. $NH_3$	207	259.6 <sup>10</sup>	227.0 <sup>10</sup>	221.9 <sup>43</sup>	217.4 <sup>10</sup>	-	-	221
	2. $MeNH_2$	216.6	268.5 <sup>10</sup>	236.7 <sup>7</sup>	230.4 <sup>44</sup>	228.3 <sup>10</sup>	-	-	231
	3. $EtNH_2$	219.5	272.5 <sup>45</sup>	239.7 <sup>7</sup>	232.9 <sup>44</sup>	-	-	-	-
	4. $i-PrNH_2$	222.2	275.2 <sup>45</sup>	-	236.6 <sup>45</sup>	-	-	-	-
	5. $t-BuNH_2$	224.6	277.6 <sup>45</sup>	-	-	-	-	-	-
	6. $Me_3N$	228.2	280.0 <sup>7</sup>	246.7 <sup>7</sup>	239.7 <sup>44</sup>	-	-	-	-
	7. $Me_2NH$	223.7	275.0 <sup>7</sup>	242.7 <sup>7</sup>	236.1 <sup>44</sup>	-	-	-	-
	8. $H_2NNH_2$	210.1	257.9 <sup>43,46</sup>	226.1 <sup>10</sup>	221.3 <sup>46</sup>	219.1 <sup>10</sup>	-	-	-
	9. $PhNH_2$	213.7	267.6 <sup>26,46</sup>	-	-	-	-	-	-
	10. Py	223.9	277.9 <sup>26</sup>	-	238.5 <sup>47</sup>	-	-	-	-
II	1,2-diazine	219.4	263.8 <sup>47</sup>	-	231.4 <sup>47</sup>	-	-	-	-
	1,3-diazine	213.8	264.5 <sup>47</sup>	-	228.9 <sup>47</sup>	-	-	-	-
	1,4-diazine	211.5	256.0 <sup>47</sup>	-	220.6 <sup>47</sup>	-	-	-	-
	Borazine	196.4	249.0 <sup>47</sup>	-	203.4 <sup>47</sup>	-	-	-	-

## Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15. N $\equiv$ N		124.6	141.3 <sup>48</sup>	126.0 <sup>7</sup>	118.6 <sup>43</sup>	118 <sup>7</sup>	-	-	125
16. NH <sub>2</sub>		186.3	230.7 <sup>43</sup>	-	204.4 <sup>43</sup>	-	-	-	-
17. NH		141.3	179.9 <sup>43</sup>	-	157.4 <sup>43</sup>	-	-	-	-
18. N		96.9	100.5 <sup>43</sup>	-	78.6 <sup>43</sup>	-	-	-	-
19. HCN		177.4	201.6 <sup>I</sup>	179.0 <sup>I</sup>	180.8 <sup>49</sup>	178.1 <sup>10</sup>	-	-	179
20. CF <sub>3</sub> CN		171.1	205.0 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
21. MeCN		190.7	221.6 <sup>46</sup>	196.0 <sup>10</sup>	197.5 <sup>49</sup>	-	-	-	-
22. CNCN		169.8	188.9 <sup>I</sup>	-	-	-	-	-	-
23. H <sub>2</sub> O		172.9	228.7 <sup>43</sup>	192.0 <sup>10</sup>	181.8 <sup>49</sup>	174.8 <sup>10</sup>	-	-	181
24. MeOH		185.6	238.5 <sup>45</sup>	205.2 <sup>10</sup>	197.1 <sup>43</sup>	190.6 <sup>10</sup>	-	-	194
25. t-BuOH		198.8	250.8 <sup>45</sup>	-	-	-	-	-	-
26. i-PrOH		196.4	247.2 <sup>45</sup>	-	196.8 <sup>45</sup>	-	-	-	-
27. LiOH		240.7	287.6 <sup>10</sup>	284.5 <sup>10</sup>	-	254.8 <sup>10</sup>	-	-	-
28. NaOH		247.6	378.6 <sup>10, 50</sup>	-	-	-	-	-	-
29. Me <sub>2</sub> O		194.1	239.7 <sup>51</sup>	-	203.0 <sup>49</sup>	-	-	-	-
30. PhOMe		203.9	243.5 <sup>52</sup>	-	-	-	-	-	-
31. OH		139	191.3 <sup>43</sup>	-	140 <sup>43</sup>	-	-	-	-
32. O		113	153.5 <sup>43</sup>	-	104 <sup>43</sup>	-	-	-	-
33. NO		127	164.0 <sup>43</sup>	-	-	-	-	-	-
34. O <sub>2</sub>		101	161.4 <sup>10</sup>	126.0 <sup>10</sup>	100.0 <sup>43</sup>	-	-	-	-

## Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35. $\text{Me}_3\text{NO}$		238	342.5 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
36. $\text{CO}_2$		127	191.6 <sup>46,53</sup>	137.0 <sup>10</sup>	131.6 <sup>53</sup>	-	-	-	-
37. $\text{H}_2\text{CO}$		177.5	221.3 <sup>43</sup>	183.4 <sup>10</sup>	177.9 <sup>49</sup>	-	-	-	181
38. $\text{MeCHO}$		188.5	236.7 <sup>54</sup>	-	191.2 <sup>54</sup>	194.6 <sup>10</sup>	-	-	-
39. $\text{Me}_2\text{CO}$		198.6	248.9 <sup>46</sup>	-	198.8 <sup>55</sup>	-	-	-	-
40. $(\Delta)_2\text{CO}$		213.7	264.0 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
41. $\text{CF}_3\text{COH}$		170	218.0 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
42. $\text{F}_2\text{CO}$		166.1	214.9 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
43. $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$		166.7	211.3 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
44. $\text{HCOOH}$		183.3	239.0 <sup>54</sup>	-	185.1 <sup>54</sup>	187.7 <sup>54</sup>	-	-	-
45. $\text{HCONH}_2$		202.6	263.2 <sup>54</sup>	-	211.4 <sup>54</sup>	-	-	-	-
46. $\text{MeCOOH}$		191.8	255.5 <sup>59</sup>	-	-	-	-	-	-
47. $\text{C}_6\text{H}_6$		184.8	227.8 <sup>57</sup>	190 <sup>7</sup>	187.9 <sup>58</sup>	-	-	-	-
48. $\text{PhMe}$		192.6	235.6 <sup>57</sup>	-	-	-	-	-	-
49. $\text{PhEt}$		193.5	237.0 <sup>57</sup>	-	-	-	-	-	-
50. $\text{PhBu}$		194.8	238.3 <sup>57</sup>	-	-	-	-	-	-
51. $1\text{-PrPh}$		194.8	237.9 <sup>57</sup>	-	-	-	-	-	-
52. $t\text{-BuPh}$		195.0	238.7 <sup>57</sup>	-	-	-	-	-	-
53. $\text{PhPr}$		194.4	237.9 <sup>57</sup>	-	-	-	-	-	-
54. $\text{PhF}$		187.5	231.5 <sup>52</sup>	-	-	-	-	-	-



## Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
55. $\text{CH}_4$	128.2	120.5 <sup>10</sup>	115 <sup>10</sup>	-	-	121.3 <sup>10</sup>	-	-	-
56. $\text{C}_2\text{H}_6$	140	150 <sup>7</sup>	143 <sup>7</sup>	-	-	142 <sup>7</sup>	-	-	-
57. $\text{C}_2\text{H}_4$	169	209.7 <sup>43</sup>	163 <sup>10</sup>	-	171.4 <sup>43</sup>	175.4 <sup>10</sup>	-	-	173
58. $\text{FCH}=\text{CH}_2$	168	230.1 <sup>59</sup>	-	-	170.8 <sup>59</sup>	-	-	-	-
59. $\text{MeCH}=\text{CH}_2$	184.3	230.6 <sup>46</sup>	-	-	192.5 <sup>60</sup>	-	-	-	-
60. $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$	197.0	246.4 <sup>46</sup>	-	-	206.6 <sup>61</sup>	-	-	-	-
61. $\text{HC}\equiv\text{CH}$	152	193.7 <sup>45</sup>	163.0 <sup>10</sup>	-	167.9 <sup>43</sup>	-	-	-	163
62. CO	140	175.6 <sup>43</sup>	143 <sup>10</sup>	-	-	143 <sup>10</sup>	-	-	151
63. MeCl	162	167.7 <sup>62</sup>	-	-	145.8 <sup>62</sup>	-	-	-	-
64. EtCl	172	177.1 <sup>62</sup>	-	-	-	-	-	-	-
65. MeF	153	197.2 <sup>59</sup>	160.0 <sup>10</sup>	-	153.6 <sup>59</sup>	-	-	-	-
66. EtF	164	206.0 <sup>59</sup>	-	-	165.0 <sup>59</sup>	-	-	-	-
67. HCl	141	141.1 <sup>62</sup>	113 <sup>7</sup>	-	118.0 <sup>62</sup>	130 <sup>7</sup>	-	-	-
68. HF	114	182.8 <sup>10</sup>	132 <sup>7</sup>	-	118.3 <sup>43</sup>	122.3 <sup>10</sup>	-	-	131
69. $\text{CH}_3$	130.2	136.1 <sup>43</sup>	-	-	119.0 <sup>43</sup>	-	-	-	-
70. $\text{CH}_2$	204.5	215.4 <sup>43</sup>	-	-	189.8 <sup>43</sup>	-	-	-	-
71. CH	175.3	218.8 <sup>43</sup>	-	-	188.8 <sup>43</sup>	-	-	-	-
72. C	137	142.9 <sup>43</sup>	-	-	125.4 <sup>43</sup>	-	-	-	-
73. H	70	68.7 <sup>10</sup>	-	-	53.2 <sup>43</sup>	-	-	-	-
74. $\text{H}_2$	101.0	81.2 <sup>10</sup>	92.3 <sup>10</sup>	-	92.4 <sup>49</sup>	92.6 <sup>10</sup>	-	-	-



## Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
75. $\text{PH}_3$		191.1	244 <sup>7</sup>	184 <sup>7</sup>	187.2 <sup>63</sup>	197 <sup>7</sup>	-	-	-
76. $\text{MePH}_2$		206.5	255 <sup>3I</sup>	-	201.2 <sup>64</sup>	-	-	-	-
77. $\text{Me}_2\text{PH}$		219.5	261.4 <sup>63</sup>	-	-	-	-	-	-
78. $\text{PhPH}_2$		210.8	259.4 <sup>64</sup>	-	206.8 <sup>63</sup>	-	-	-	-
79. $\text{H}_2\text{S}$		176.7	223.0 <sup>7</sup>	-	160.5 <sup>63</sup>	-	-	-	-
80. $\text{MeSH}$		189.6	228.0 <sup>3I</sup>	-	-	-	-	-	-
81. $\text{H}^-$		400.4	601.9 <sup>10</sup>	453.4 <sup>14</sup>	442.0 <sup>12</sup>	442.2 <sup>10</sup>	400.3 <sup>14</sup>	401.8 <sup>12</sup>	404.8
82. $\text{F}^-$		371.3	602.1 <sup>10</sup>	431.8 <sup>14</sup>	401.3 <sup>14</sup>	409.2 <sup>46</sup>	359.2 <sup>14</sup>	361.9 <sup>12</sup>	351.3
83. $\text{Cl}^-$		333.3	411.5 <sup>46</sup>	324 <sup>7</sup>	337.0 <sup>46</sup>	335.2 <sup>46</sup>	325.0 <sup>7</sup>	-	-
84. $\text{I}^-$		314.3	407.4 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
85. $\text{NH}_2^-$		403.6	547.0 <sup>12</sup>	462 <sup>14</sup>	448.6 <sup>12</sup>	444.7 <sup>12</sup>	417.9 <sup>14</sup>	421.2 <sup>12</sup>	408.7
86. $\text{FNH}^-$		361.9	513.3 <sup>46</sup>	-	400.3	-	-	-	-
87. $\text{PH}_2^-$		370.4	525 <sup>7</sup>	372 <sup>7</sup>	393.0 <sup>7</sup>	383.4 <sup>10</sup>	372 <sup>7</sup>	-	-
88. $\text{HS}^-$		353.4	506 <sup>7</sup>	349.0 <sup>7</sup>	364.0 <sup>46</sup>	360 <sup>7</sup>	350 <sup>7</sup>	-	-
89. $\text{CH}_3\text{NH}^-$		403.2	529.0 <sup>12</sup>	-	440.3 <sup>12</sup>	-	419.6 <sup>14</sup>	422.6 <sup>12</sup>	410.7
90. $\text{CH}_3^-$		416.6	559.8 <sup>12</sup>	462.8 <sup>14</sup>	463.1 <sup>12</sup>	457.3 <sup>12</sup>	431.7 <sup>14</sup>	433.5 <sup>12</sup>	425.2
91. $\text{HC}\equiv\text{C}^-$		375.4	496.4 <sup>12</sup>	405.0 <sup>14</sup>	408.3 <sup>12</sup>	403.0 <sup>7</sup>	381.9 <sup>14</sup>	385.6 <sup>12</sup>	383.1
92. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$		379.6	499.9 <sup>12</sup>	-	414.1 <sup>12</sup>	-	-	393.2 <sup>12</sup>	-
93. $\text{CNCH}_2^-$		372.2	496.8 <sup>65</sup>	-	402.0 <sup>12</sup>	402.4 <sup>66</sup>	384.1 <sup>14</sup>	386.1 <sup>12</sup>	383.4
94. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^-$		391	515.8 <sup>12</sup>	-	425.7 <sup>66</sup>	425.6 <sup>66</sup>	-	405.5 <sup>13</sup>	399.1


Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
95. $\text{CF}_3\text{O}\equiv\text{O}^-$		356.0	466.0 <sup>46</sup>	-	369.4 <sup>46</sup>	-	-	-	-
96. $(\text{CN})_2\text{CH}^-$		337.2	441.2 <sup>65</sup>	-	355.8 <sup>65</sup>	-	-	-	-
97. $\text{CN}^-$		353.1	462.8 <sup>12</sup>	379.1 <sup>14</sup>	374.2 <sup>12</sup>	370.0 <sup>10</sup>	354.1 <sup>14</sup>	354.2 <sup>12</sup>	353.7
98. $\text{PhCH}_2^-$		379.0	504.4 <sup>28</sup>	-	419.6 <sup>65</sup>	-	-	-	-
99. $\text{CF}_3^-$		375.6	491.8 <sup>65</sup>	399.0 <sup>10</sup>	396.8 <sup>65</sup>	-	-	-	-
100. $\text{NO}_2\text{CH}_2^-$		358.7	475.4 <sup>65</sup>	362.8 <sup>14</sup>	361.1 <sup>12</sup>	381.5 <sup>65</sup>	342.3 <sup>14</sup>	350.5 <sup>12</sup>	-
101. $\text{CH}_2\text{CHO}^-$		366.4	503.0 <sup>12</sup>	-	391.6 <sup>12</sup>	395.9 <sup>66</sup>	371.6 <sup>14</sup>	374.5 <sup>12</sup>	369.2
102. $\text{CF}_3\text{CH}_2^-$		386.0	507.5 <sup>46</sup>	403.8 <sup>7</sup>	406.3 <sup>66</sup>	420.4 <sup>7</sup>	385.7 <sup>67</sup>	-	-
103. $\text{SiH}_3^-$		371.5	510.0 <sup>7</sup>	378 <sup>7</sup>	-	388 <sup>7</sup>	383 <sup>7</sup>	-	-
104. $\text{HCOO}^-$		347.6	478.1 <sup>46</sup>	-	359.9 <sup>12</sup>	-	344.4 <sup>14</sup>	346.9 <sup>12</sup>	337.3
105. $\text{AcO}^-$		350.9	478.2 <sup>46</sup>	-	-	-	349.5 <sup>14</sup>	-	-
106. $\text{CF}_3\text{COO}^-$		325.7	451.0 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
107. $\text{HO}^-$		390.8	565.3 <sup>10</sup>	450.1 <sup>14</sup>	426.0 <sup>12</sup>	429.5 <sup>10</sup>	391.3 <sup>14</sup>	394.6 <sup>12</sup>	381.1
108. $\text{HOO}^-$		367.9	520.0 <sup>46</sup>	-	386.7 <sup>49</sup>	-	365.6 <sup>14</sup>	-	-
109. $\text{MeO}^-$		379.2	529.0 <sup>46</sup>	-	409.8 <sup>12</sup>	-	390.7 <sup>14</sup>	393.1 <sup>12</sup>	381.4
110. $\text{EtO}^-$		376.1	526.4 <sup>46</sup>	-	410.5 <sup>14</sup>	-	389.2 <sup>14</sup>	391.7 <sup>12</sup>	378.7
111. $\text{PhCH}_2\text{O}^-$		369.6	513.0 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
112. $i\text{-PrO}^-$		374.1	522.2 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
113. $t\text{-BuO}^-$		373.3	519.4 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
114. $\text{OF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$		364.4	500.0 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-

17

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
II5. $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$		347.9	479.9 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
II6. $(\text{OF}_3)_2\text{CO}^-$		334.3	447.9 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
II7. $\text{O}_2\text{NO}$		324.6	432.8 <sup>46</sup>	-	321.2 <sup>46</sup>	-	307.4 <sup>I4</sup>	-	-
II8. $\text{ONO}^-$		338.3	471.3 <sup>46</sup>	-	352.4 <sup>46</sup>	-	333.0 <sup>I4</sup>	-	-
II9. $\text{PhO}^-$		351.4	465.0 <sup>7</sup>	-	-	-	-	-	-
I20. $\text{ClO}_4^-$		280	398.0 <sup>46</sup>	-	-	-	-	-	-
$\text{ArO}^-$									
I21. 4- $\text{NO}_2$		323.6	435.8 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I22. 3-Me		351.9	465.5 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I23. 4-Me		353.2	466.0 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I24. 2- $\text{NH}_2$		347.4	465.0 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I25. 3- $\text{NH}_2$		352.4	469.9 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I26. 4- $\text{NH}_2$		355.7	469.9 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I27. 2-OH		341.0	459.5 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I28. 3-OH		346.4	462.0 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I29. 3-OMe		350.0	463.9 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I30. 4-OMe		351.9	468.0 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I31. 2-F		347.6	462.6 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I32. 3- $\text{CF}_3$		334.9	456.6 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I33. 3-F		345.6	459.6 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
I34. 2- $\text{NO}_2$		337.6	437.4 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы I

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
13	I35.	2-CN		335.3	444.3 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
	I36.	3-CN		337.1	450.5 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
	I37.	4-CF <sub>3</sub>		332.6	453.5 <sup>27</sup>	-	-	-	-	-	-
		ArCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>									
	I38.	3-Me		379.2	504.5 <sup>28</sup>	-	-	-	-	-	-
	I39.	4-Me		380.5	505.7 <sup>28</sup>	-	-	-	-	-	-
	I40.	3-NO <sub>2</sub>		362.8	487.1 <sup>28</sup>	-	-	-	-	-	-
	I41.	4-NO <sub>2</sub>		354.5	472.5 <sup>28</sup>	-	-	-	-	-	-
	I42.	3-CF <sub>3</sub>		369.2	496.4 <sup>28</sup>	-	-	-	-	-	-
	I43.	4-CF <sub>3</sub>		367.3	492.4 <sup>28</sup>	-	-	-	-	-	-
		X- 									
	I44.	3-Me		226.8	280.4 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
	I45.	4-Me		228.1	282.9 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
	I46.	4-NH <sub>2</sub>		233	294.0 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
	I47.	3-NH <sub>2</sub>		223	281.4 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
	I48.	4-OMe		231.1	287.2 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
	I49.	3-OMe		226.9	277.6 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
	I50.	4-CF <sub>3</sub>		207.4	271.1 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I51.	3-CF <sub>3</sub>	207.1	271.1 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I52.	4-CN	212.7	266.5 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I53.	3-CN	211.9	265.5 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I54.	4-F	219.8	277.7 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I55.	3-F	216.9	271.6 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I56.	4-NO <sub>2</sub>	211.2	261.2 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
	ArNH <sub>2</sub>								
I57.	3-Me	217.0	268.9 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I58.	4-Me	216.9	270.1 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I59.	4-NH <sub>2</sub>	218.9	273.7 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I60.	4-OMe	217.7	271.8 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I61.	4-CF <sub>3</sub>	206.2	261.7 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I62.	3-CF <sub>3</sub>	207.6	262.6 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I63.	4-F	211.4	266.3 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I64.	3-F	210.3	263.8 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-
I65.	3-CN	204.1	258.6 <sup>25</sup>	-	-	-	-	-	-

а -- Приведенные в столбце 3 значения  $P_{A_{exp}}$  даны без поправки за счет нулевой энергии  
 В столбцах 4--10 приведены вычисленные для различных базисов ССП ЛКАО абсолютные  
 сродства к протону. Сокращенные обозначения STO-3G, 4-31G и др. соответствуют по

широкораспространенной терминологии  $STO-3G//STO-3G$ ,  $4-31G//4-31G$  и др., что в свою очередь значит, что соответствующие величины  $PA$  для данного базисного набора вычислены, используя полностью оптимизированную для этого же базиса геометрию. Лишь в графе  $IO$   $PA_{calc}$  для  $MP4/6-31G^{**}$  для  $6-31G^{**}$  базиса относятся к  $6-31G^{**}$  геометрии. В этой же графе для анионов вместо величин, вычисленных с использованием  $MP4/6-31G^{**}$   $//6-31G^{**}$ , приведены величины  $PA$ , полученные<sup>12</sup>, используя  $MP2/4-31+G//4-31+G$  уровень вычислений.

$STDV = 0$ . С другой стороны ясно, что вдобавок к этому условию в случае вполне адекватного соответствия результатов квантовохимических вычислений с экспериментом отрезок ординаты  $a$  уравнения (2) должен равняться нулю, а его наклон  $b$  -- единице (в пределах ошибок определения).

В рамках подхода, основанного на применении соотношения (2), наряду со степенью близости величин  $a$  и  $b$  к их идеальным значениям, существенными характеристиками при оценке степени соблюдения линейности между теоретическими и экспериментальными величинами  $PA$  являются также абсолютное значение стандартного отклонения  $s$  от регрессионной прямой и общий диапазон изменения сравниваемых величин. Можно думать, что при достаточной гибкости и полноте базиса и при учете эффектов нулевой энергии и корреляции электронов соблюдение вышеуказанных условий не должно зависеть ни от химической природы, зарядности и мультиплетности рассматриваемых оснований, так и от конкретного набора последних. Из табл. 2 (см. также рис. 3) видно, что при совместной обработке данных для нейтральных и анионных оснований, по крайней мере, чисто формально условия  $a=0$  и  $b=1.0$  выполняются для серии № 23 ( $3-21G$  базис для нейтральных оснований и "диффузный"  $3-21+G$  базис для анионов), 25 ( $4-31G$  базис

для нейтральных оснований, диффузный  $4-31+G$  базис для анионов) и 29 (пост-хартри-фоковские расчеты,  $MP4/6-31G^{**}$  базис для нейтральных оснований,  $MP2/4-31+G$  для анионов). Этим же условиям соответствует также серия № 26 (пост-хартри-фоковские  $MP4/6-31G^{**}$  расчеты для нейтральных оснований). При этом соответствие между теорией и экспериментом характеризуется величинами  $STDV$  и  $\sigma$ , которые при весьма значительном общем изменении величин  $PA_{exp}$  (в случае серии 25 до 347 ккал/моль), находятся в пределах от 3 до 10 ккал/моль. Видно также, что при сравнимом диапазоне изменения  $PA_{exp}$ , более полный базис ( $4-31G$ ,  $4-31+G$ ) приводит к меньшим статистическим погрешностям корреляции. Следует, однако, заметить, что раздельный анализ величин  $PA_{calc}$  для нейтральных оснований и анионов, полученных с использованием соответственно "ординарного" ( $3-21G$ ,  $4-31G$ ) и дополненного плоскими (диффузными)  $s$  и  $p$  функциями на атомах первого периода ( $3-21+G$ ,  $4-31+G$ ) базисов, приводит к значимо различающимся для указанных соединений регрессионным коэффициентам. Так, из табл. 2 видно (см. серии 7 и 10 для нейтралов и серии 20, 23 для анионов), что соответствующие значения  $b$  для подсерии анионов ( $3-21+G$  и  $4-31+G$ ) меньше, чем эти же величины для подсерии нейтральных оснований. Сказанное верно и для серий 18 и 26, с одной стороны, и серий 27 и 28, с другой стороны, хотя в случае всех этих сопоставляемых подсерий как величины  $STDV$ , так и величины  $\sigma$  для нейтральных и анионных оснований вполне сравнимы друг с другом. С некоторой натяжкой можно даже сказать, что они приближаются к уровню неопределенности экспериментальных значений  $PA$ . При этом надо заметить, что при такой раздельной обработке данных величины  $b$  для нейтральных соединений, в свою очередь, как правило, достоверно отличаются (меньше) от единицы (например, для  $4-31G$  базиса величина  $b$  для нейтральных оснований составляет 0.83, для  $6-31G^{**}$  — около 0.85, а для  $STO-3G$  колеблется около 0.7 (серия № 2). Условиям  $a > 0$  и  $b \leq 1$  соответствуют переоцененные значения вычисленных средств к протону. Формаль-



Таблица 2

Результаты статистической обработки данных по экспериментальным и вычисленным средствам к протону в рамках уравнений (1) и (2) для различных базисов

№ пп	Базис	Соединения (нумерацию см. из табл. 1), при- мечания	a	b	г	д	STDV	$\Delta p_{\text{max}}$	n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	$PA_{\text{exp}}$ (ZPE) $PA_{\text{exp}}$	I-165, сопоставление исправленных за счет нулевой энергии $PA_{\text{exp}}$ с натуральными экспе- риментальными значе- ниями $PA_{\text{exp}}$ .	8.2 (0.3)	1.001 (0.002)	0.999	1.3 (1.3)	8.5	347	165
2.	STO-3G	I-27, 29-33, 37-67, 69, 71-80, 144-165; от- клоняются HF, NaOH, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , Me <sub>3</sub> NO, CH <sub>2</sub> .	33.4 (4.1)	0.706 (0.017)	0.973	8.1 (8.1)	38.6	171	96
3.	"	81, 83-119, 121-143; анионы; отклоняются F <sup>-</sup> и ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .	107.7 (15.9)	0.536 (0.033)	0.906	9.3 (8.8)	120.0	92	61
4.	"	I-27, 29-31, 33, 37-67, 40.9 69, 71-80, 83-165; ней- тральные и анионные основания; отклоняют- ся F <sup>-</sup> , HF, O <sub>2</sub> , NaOH, H <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub> , Me <sub>3</sub> NO, <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> , O.	40.9 (11.9)	0.674 (0.005)	0.995	8.6 (8.6)	79.5	347	156

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.	STO-3G	I-22, I44-I65; все нейтральные и -основания (амины, нитрилы и т.д.)	33.8 (14.0)	0.714 (0.018)	0.988	3.8 (3.7)	41.1	91	44
6.	"	23-27, 29-33, 35, 37-46, I04-I43 нейтральные и анионные O-основания, отклоняются: NaOH, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	30.4 (4.0)	0.689 (0.009)	0.995	8.8 (8.5)	97.4	278	55
7.	"	47-57, 59-62, 90-I02; нейтральные и анионные C-основания, отклоняются CH <sub>2</sub> и FCH=CH <sub>2</sub>	35.5 (2.7)	0.697 (0.004)	0.998	6.2 (6.2)	85.8	289	37
8.	3-21G	I-3, 6-8, I5, I9, 2I, 23, 24, 27, 34, 36, 37, 55-57, 61, 62, 65, 67, 68, 74, 75, нейтральные основания.	31.4 (8.1)	0.821 (0.044)	0.968	10.8 (9.4)	13.8	117	26
9.	"	81-83, 85, 86, 88, 90, 91, 97, 99, I00, I02, I03, I07; анионы.	189.8 (23.3)	0.481 (0.057)	0.924	9.2 (8.7)	31.5	84	14
10.	"	I-3, 6-8, I5, I9, 2I, 23, 24, 27, 34, 36, 37, 55-57, 61, 62, 65, 67, 68, 74, 75, 81-83, 85, 86, 88, 90, 91, 97, 99, I00, I02, I03, I07; нейтральные и анионные основания.	22.1 (5.8)	0.887 (0.021)	0.990	15.2 (9.0)	21.3	317	40

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
24	II. 4-31g	I-4, 6-8, IO-I9, 23, 24, 26, 29, 31, 32, 34, 36-39, 44, 45, 47, 57-61, 63, 65-69, 71-76, 78; нейтральные основания, отклоняются $H_2S$ и $CH_2$ .	26.2 (3.6)	0.831 (0.020)	0.986	6.6 (6.6)	9.5	158	50
	I2. "	81-83, 85-102, 104, 107-110, 117, 118; анионы.	120.7 (10.7)	0.651 (0.027)	0.978	4.8 (4.8)	21.9	92	28
	I3. "	I-4, 6-8, IO-I9, 23, 24, 26, 29, 31, 32, 34, 36-39, 44, 45, 47, 57-61, 63, 65-76, 78, 79, 81-83, 85-102, 104, 107-110, 118; нейтральные и анионные основания; отклоняется $NO_3^-$ .	27.3 (2.2)	0.881 (0.007)	0.997	7.8 (6.2)	15.8	347	79
	I4. "	I-4, 6-8, IO-I8, амины, $N_2$ и др.	25.7 (4.7)	0.750 (0.019)	0.995	3.9 (3.9)	38.9	131	16
	I5. "	23, 24, 26, 29, 31, 32, 36-39, 44, 45; нейтральные O-основания.	20.4 (5.7)	0.914 (0.033)	0.993	4.3 (3.5)	7.9	103	13
	I6. "	104, 107-110, 117, 118; анионные O-основания.	129.1 (13.6)	0.631 (0.036)	0.992	3.3 (3.3)	19.0	66	7
	I7. "	47, 57-61, 69-72, 90-102; нейтральные и анионные C-основания.	25.7 (5.4)	0.887 (0.017)	0.996	9.3 (7.7)	18.3	248	23

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18.	6-31G <sup>ж</sup>	1, 2, 8, 15, 19, 23, 24, 27, 38, 44, 55-57, 62, 67, 68, 74, 75; нейтральные основания.	24.3 (4.3)	0.888 (0.024)	0.994	4.4 (1.6)	8.4	91	18
19.	"	81-83, 85, 86, 88, 90, 91, 93, 94, 97, 100-103, 107; анионы.	120.0 (15.2)	0.654 (0.038)	0.978	4.8 (4.3)	23.5	84	16
20.	"	Совместная обработка данных для нейтральных и анионных оснований (см. серии 18 и 19).	25.4 (3.0)	0.886 (0.009)	0.998	6.9 (3.4)	17.0	316	34
21.	3-21+G	81-83, 85, 86, 88-91, 93, 97, 100-105, 107-110, 117, 118; анионы.	100.0 (13.4)	0.746 (0.036)	0.977	5.2 (5.2)	11.5	93	23
22.	"	104, 105, 107-110, 117, 118; $\text{XC00}^-$ , $\text{XO}^-$ .	111.3 (21.8)	0.716 (0.060)	0.979	4.9 (4.9)	14.0	66	8
23.	3-21G (нейтральные основания), 3-21+G (анионы).	1-3, 6-8, 15, 19, 21, 23, 24, 34, 36, 37, 47, 55-57, 61, 62, 63, 65, 66, 68, 74, 75, 81-83, 85, 86, 88-91, 93, 97, 100-105, 107-110, 117, 118; совместная обработка данных для нейтральных и анионных оснований; отклоняются LiOH и HCl.	0.14 (4.3)	1.009 (0.015)	0.995	10.5 (7.9)	10.8	316	47
24.	4-31+G	81, 82, 85, 89-94, 97, 100, 101, 104, 107, 109, 110; анионы.	97.3 (21.1)	0.750 (0.054)	0.965	5.4 (3.7)	8.3	63	16

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25.	4-31G (нейтральные основания), 4-31+G (анионы)	I-4, 6-8, 10-19, 21, 23, 24, 26, 29, 31, 32, 36-39, 44, 45, 47, 57-61, 63, 65-76, 78, 79, 81, 82, 85, 89-94, 97, 100, 101, 104, 107, 109, 110; совместная обработка данных для нейтральных и анионных оснований.	15.4 (2.6)	0.951 (0.010)	0.996	8.5 (6.3)	10.7	347	68
26.	MP4/6-31G <sup>3E</sup>	I, 2, 15, 19, 23, 24, 37, 56, 61, 62, 68; нейтральные основания.	0.48 (10.3)	0.995 (0.068)	0.985	6.1 (3.2)	5.8	52	11
27.	6-31+G <sup>3E</sup>	82, 83, 85, 86, 88, 90, 91, 97, 103, 107; анионы.	72.3 (8.4)	0.814 (0.022)	0.997	2.2 (2.2)	6.9	86	10
28.	MP2/4-31+G	81, 85, 89, 90, 91, 93, 94, 97, 101, 104, 107, 109, 110; анионы.	64.8 (26.4)	0.845 (0.062)	0.970	5.5 (5.5)	6.4	63	13
29.	MP4/6-31G <sup>3E</sup> базис для нейтральных молекул, MP2/4-31+G базис для анионов.	I, 2, 15, 19, 23, 24, 37, 56, 61, 62, 68, 81, 85, 89, 90, 91, 93, 94, 97, 101, 104, 107, 109, 110; нейтральные и анионные основания.	-3.5 (3.6)	1.021 (0.012)	0.998	6.5 (4.1)	9.0	292	24

При получении приведенных в этой таблице результатов использовались только значения  $PA_{\text{exp}}$ , скорректированные за счет вклада нулевой энергии (см., однако, серию № I).

$a$  и  $b$  -- регрессионные коэффициенты из уравнения (2). В скобках под последними указаны их стандартные отклонения.

$r$  -- обозначает коэффициент корреляции.  $s$  -- стандартное отклонение от регрессионной прямой типа уравнения (2) при предположении равновзвешенности подсерий; в этой же (7-ой) графе в скобках под последними величинами приведены средневзвешенные стандартные отклонения  $s_w$  от регрессионной прямой (см. текст). В графе 8 приведены величины  $STDV$ , вычисленные согласно формуле (I). В 9-ой графе приведен общий диапазон (в ккал/моль) варьирования экспериментальных  $PA$ , а в последней графе указано число включенных в корреляцию точек  $n$  (после исключения значимо отклоняющихся точек). Расчеты для серии № 27 базируются на величинах  $PA_{\text{calc}}$ , приведенных в источнике<sup>7</sup>.

но, при условии адекватности расчета полной энергии нейтральной молекулы (основания В или кислоты АН), завышенные значения  $PA_{\text{calc}}$  свидетельствуют о недооценке стабильности ионных форм  $BH^+$  или  $A^-$  в рамках одноэлектронного приближения. Не исключено, что в свете этих фактов близкие к идеалу регрессионные коэффициенты ( $a=0$ ,  $b=1$ ) в случае совместной корреляции данных для нейтральных и анионных оснований с использованием смешанного базиса типа 3-21G, 3-21+G, на самом деле представляют артефакт. Действительно понятно, что при определенных, относительно близких наклонах и достаточно большой разности ординат отдельных относительно далеко расположенных друг от друга прямых для нейтральных и анионных оснований (ср. серии 8 и 2I, II и 24, 26 и 28), последние могут быть аппроксимированы единой прямой с близким к единице наклоном. Определенную, хотя вряд ли главную, роль при этом

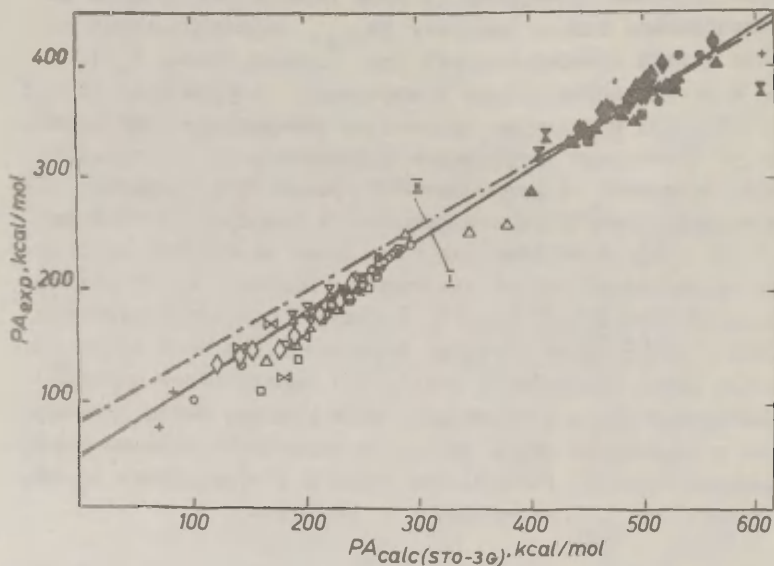


Рис. 1. Зависимость  $PA_{\text{exp}}$  от  $PA_{\text{calc}}$  (минимальный STO-3G базис). Прямые I и II соответствуют уравнения (2) и (3) из табл. 2. Как на этом, так и на рис. 2 и 3 приняты следующие обозначения точек:  $\bigcirc$  — N — основания (кроме нитрилов и  $N \equiv N$ );  $\triangle$  — O — основания, центр протонирования в  $sp^3$  состоянии;  $\square$  — O — основания, центр протонирования в  $sp^2$  состоянии;  $\diamond$  — C — основания (замещенные бензола и этилена, карбанионы и др.);  $\bowtie$  — центр протонирования — атом галогена;  $\nabla$  — нитрилы и  $N_2$ , P и S — основания. Незаполненные точки соответствуют нейтральным основаниям, заполненные — анионам. Крестик (+) соответствуют H,  $N_2$  и  $H^-$ . Коррекция за счет нулевой энергии включена в



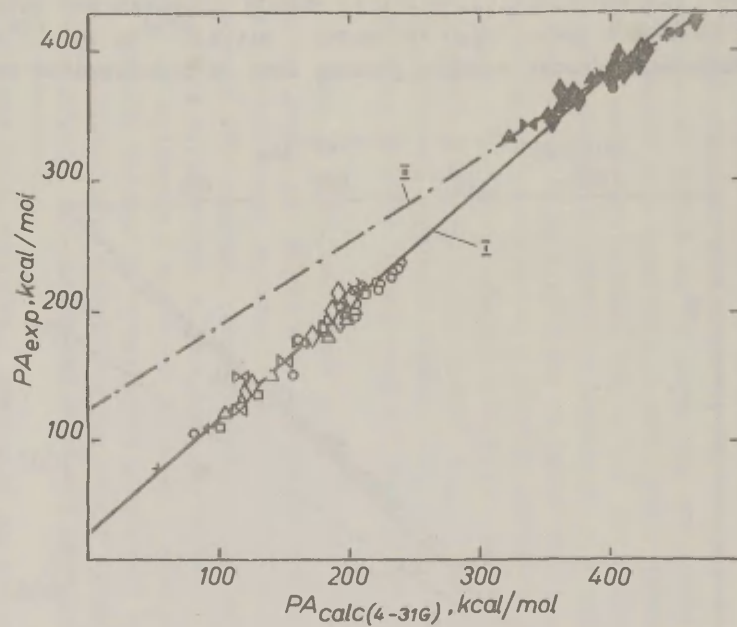


Рис. 2. Зависимость исправленных за счет нулевой энергии экспериментальных средств к  
 протону  $PA_{exp}$  от  $PA_{calc}$  (4-31G базис). Прямые I и II соответствуют ур. (I3) и  
 (I2) из таблицы 2.

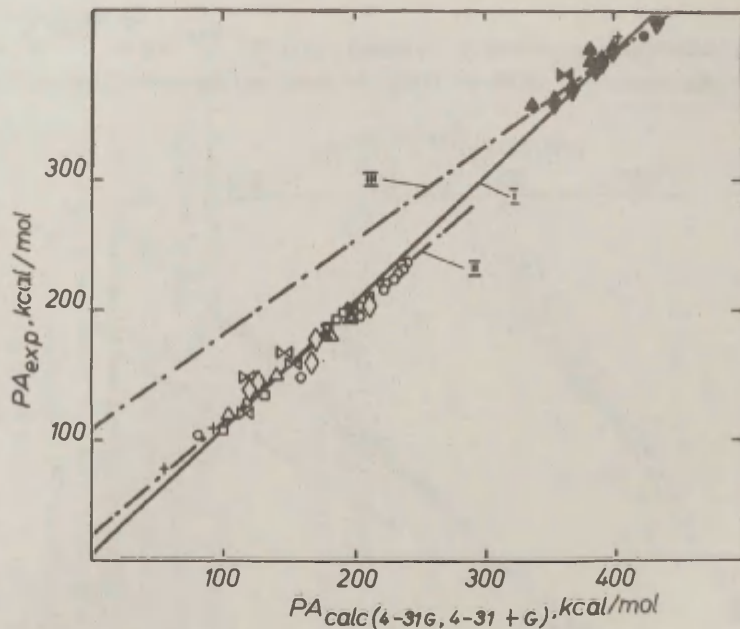


Рис. 3. Зависимость исправленных за счет нулевой энергии экспериментальных средств к протону  $PA_{\text{exp}}$  от  $PA_{\text{calc}}$  (4-31G базис для нейтральных оснований, диффузный 4-31+G базис для анионов). Прямым I, II и III соответствуют ур. (25), (II) и (24) из таблицы 2.

может сыграть и возможно неодинаковый масштаб (отсутствие единого начала отсчета) шкал РА для нейтральных и анионных оснований вследствие отсутствия равновесных экспериментальных измерений указанных величин в области между наиболее сильными нейтральными основаниями (РА около 240--250 ккал/моль) и наиболее слабыми (РА около 310--320 ккал/моль) анионными основаниями\*.

В силу указанных обстоятельств ограниченная по своему объему серия 26 (МР4/6-31G<sup>\*\*\*</sup>) базис для нейтральных оснований) остается пока единственным неоспоримым примером приближенного выполнения условий  $a=0$  и  $b=1$  при сравнимых с экспериментальными погрешностями величинах  $a$  и  $STDV$ .

Аналогичная картина вытекает из данных табл. 2, полученных в рамках уравнения (2) с охватом оснований различной зарядности и химической природы и использовании лишь каго-нибудь одного (STO-3G, 4-31G, 6-31G<sup>\*\*\*</sup> и т.д.) базиса.

По количеству имеющихся данных и более представительным является наиболее примитивный из рассмотренных базисов,

Из табл. 2 видно (см. серии 4, 6, 7), что совместная обработка данных для нейтральных и анионных оснований приводит к соотношениям, которые при общем диапазоне изменения РА почти до 350 ккал/моль, характеризуются (см. рис. 1) стандартной погрешностью  $a$  порядка 6-8 ккал/моль. При этом видно, что наблюдаются ненулевое значение отрезка ординаты  $a$  и величина наклона  $b$ , существенно уступающая единице (0.68). Величина  $STDV$  колеблется при этом в пределах от 80 до 100 ккал/моль. При раздельной обработке данных для осно-

---

\* Равновесная шкала абсолютных величин РА для нейтральных оснований базируется на независимых определениях значений РА для таких соединений как  $NH_3$ , изобутилен, пропилен и т.д. Соответствующая равновесная шкала РА для анионов основана, в основном, на определении величин РА для  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $PhO^-$  и т.д. Строго говоря, отсутствует экспериментальная верификация совмещаемости (однородности, одинакового масштаба) указанных двух шкал средств к протону.

иваний различной зарядности видно (см. серии 2, 3 и 5), что, как правило, наклон  $\beta$  для нейтральных соединений совпадает с вышеуказанным наклоном для совместной обработки данных для нейтральных и анионных оснований, а наклон  $\beta$  для анионных оснований значимо ниже (0.536). Существенно выше (примерно на 50--70 ккал/моль), чем у нейтральных соединений, также значение отрезка ординаты  $a$ . При значительных абсолютных величинах  $\sigma_{TRU}$ , их различие между подсериями нейтральных (около 40 ккал/моль) и анионных (около 120 ккал/моль) оснований для этого базиса еще больше.

При более детальном анализе применимости минимального гауссовского базиса для вычисления сродств к протону оснований для отдельных подсерий выясняется, что зависимости с охватом данных для различных классов соединений (серии 2--4) распадаются на ряд более частных зависимостей (см., например серии 5--7), часть которых как по своим регрессионным коэффициентам, так и величинам  $a$  и  $\sigma_{TRU}$  значимо отличаются от зависимостей для исходных выборок.

Необходимо отметить, что хотя в пределах указанных подсерий абсолютные отклонения ( $\sigma_{TRU}$ ) теоретических величин от экспериментальных по-прежнему сравнимы с таковыми для более обширных наборов данных (напр. для серий 2 и 3), их стандартные отклонения  $a$  от регрессионных прямых уже приближаются к соответствующим величинам, характеризующим корреляционные уравнения<sup>50</sup>, описывающие зависимость влияния факторов строения на  $P_A$  оснований в рамках учета индукционных, резонансных и поляризационных характеристик заместителей. Заканчивая анализ применимости минимального базиса, можно отметить любопытное обстоятельство, что основность как нейтральных, так и карбанионных C-оснований (серия 7) описывается в рамках уравнения, практически неотличимого от таковых для серий 2 и 4, в то время как регрессионные коэффициенты для анионных O-оснований (в табл. 2 не приведены) существенно отличаются от характеристик серии 6 (нейтральные и анионные O-основания).

По вполне понятным причинам расчетов (с полной оптимизацией геометрии) с использованием расщепленных базисов

(3-21G, 4-31G, 6-31G<sup>+</sup>) проведено гораздо меньше, чем в случае минимального гауссовского базиса. Наиболее представительным в этом отношении является 4-31G базис (см. серии II--I7 и рис. 2). Хотя этот базис также как и STO-3G, приводит, как правило, к несколько переоцененным значениям сродства к протону, видно, что при относительном постоянстве отрезков ординат для сопоставимых выборок (2 и II, 3 и I2, 4 и I3, 5 и I4, 7 и 20) наклоны  $\gamma$  выше, а стандартные погрешности  $\sigma$  явно меньше (3--7 ккал/моль), чем в случае минимального базиса. Как и в случае STO-3G базиса, отрезок ординаты для подсерии анионов значительно выше, а наклон прямой  $\gamma$  меньше, чем соответствующие величины для подсерии нейтральных оснований или для всей совокупности данных. При этом, стандартные отклонения  $\sigma$  для этих серий отличаются друг от друга лишь незначительно (ср. серии II и I2), будучи оба довольно близки к экспериментальным погрешностям определения  $PA_{\text{exp}}$ .

Судя по величинам STDV, 4-31G базис имеет, по сравнению с минимальным базисом, значительные преимущества при предсказании абсолютных величин сродств к протону. Так, для нейтральных оснований величина STDV для STO-3G равна 38.6 ккал/моль (серия № 2), а для 4-31G базиса 9.5 ккал/моль (серия № II), в то время как соответствующие цифры для анионов достигают 120.0 (серия № 3) и 21.9 ккал/моль (серия № I2). Сравнимы, как с погрешностями определения  $PA_{\text{exp}}$ , так и со стандартными отклонениями  $\sigma$  корреляций величин  $PA_{\text{exp}}$  с константами заместителей<sup>50</sup>, стандартные отклонения уравнения (2) для некоторых подсерий (см., например серии № I4--I6). Следует отметить, что в случае 4-31G базиса отсутствуют также характерные минимальному базису резкие отклонения таких точек как  $F^-$ ,  $HF$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $O$  и  $H^-$  от общей зависимости  $PA_{\text{exp}}$  от  $PA_{\text{calc}}$ .

Более экономный 3-21G базис использовался для расчета сродств к протону в течение значительно более короткого времени. Поэтому, по сравнению с предыдущим 4-31G базисом, довольно многообещающие результаты (серии 8--I0) базируются на гораздо меньшем по объему материале. Кажется, что дальнейшее

тщательной проверки на более представительном наборе данных требуют как близкие к таковым в случае 4-31G базиса коэффициенты  $a$  и  $b$  в сериях 8 и 10, так и наиболее отличающиеся (даже по сравнению с минимальным базисом) от идеальных значений величины  $a$  и  $b$  для анионов (серия № 9).

Как показывают стандартные отклонения  $STDV_{3-21G}$  базис приводит к заметно лучшим результатам по сравнению с  $STO-3G$  базисом, несколько уступая более совершенному и менее экономному 4-31G базису.

Результаты статистической обработки данных в рамках уравнения (2) показывают (см. серии № 18--20), что поляризационный 6-31G<sup>+</sup> базис не имеет существенных преимуществ по сравнению с более экономным и примитивным 4-31G базисом. Практически неизменными остались как величины  $a$  и  $b$  (см. серии № 11--13 и 18--20), так и  $STDV$ , несколько меньше стали величины стандартных отклонений  $a$  точек от регрессионной прямой (2).

Предложенные П.ф.Р. Шлайером диффузные расщепленные базисы 3-21+G, 4-31+G и 6-31+G<sup>+</sup> обладают, несомненно, определенными преимуществами при предсказании сродств к протону анионов. Действительно, по сравнению с другими (3-21G, 4-31G, 6-31G<sup>+</sup>) базисами, при существенно более низких (хотя все же достаточно высоких) значениях отрезка ординаты  $a$ , величина наклона прямой в координатах уравнения (2) заметно превышает значения, характерные для базисов без добавок диффузных  $s$  и  $p$  функций (включая и поляризационный 6-31G<sup>+</sup> базис). Действительно, с использованием диффузных базисов разности в величинах наклонов  $b$  для подсерий № 8 и 21, 11 и 24, 18 и 27 нейтральных и анионных оснований сокращаются существенно и составляют теперь лишь 7-8 процентов (0.075, 0.081 и 0.074 единицы, соответственно). С переходом от обычных расщепленных базисов к таковым, дополненным диффузными  $s$ - и  $p$ - функциями, весьма значительно (3--4 раза) уменьшаются также стандартные отклонения  $STDV$  (ср. серии 9 и 21, 12 и 24, 19 и 27). Несколько уменьшаются также стандартные отклонения  $a$  от регрессионной прямой в координатах уравнения (2), свидетельствуя опять о сравнимости как с неопреде-



ленностью  $PA_{\text{exp}}$ , так и со статистическими характеристиками подхода, основанного на ЛСЭ<sup>80</sup>. Однако все еще значительное отличие найденных регрессионных коэффициентов  $a$  и  $b$  от идеальных  $a=0$  и  $b=1.0$  значений и ряд конкретных недооценок ( $F^-$ ,  $NO_3^-$ ) и переоценок ( $BzO^-$ ,  $MeO^-$ ;  $PA_{\text{calc}}$  для последних вычислены как практически неотличимые от соответствующего значения для  $OH^-$  иона и т.д.) заставляют заключить, что проблема создания "хорошей" базы для адекватного расчета основности анионов не может еще считаться полностью разрешенной.

Сравнение серий 24 и 28 показывает, что пост-хартри-фоксовский метод Меллера-Плессета второго порядка MP2/4-31+G несколько улучшает результаты расчета основности анионов: на 33 ккал/моль уменьшается отрезок ординаты, а наклон прямой  $b$  даже несколько превышает таковой для 6-31+G<sup>81</sup> базиса. При этом от 8.3 до 6.4 ккал/моль сокращается величина  $STDV$ , а величина  $a$  практически не меняется.

Как уже отмечено выше, переход от серии 18 к серии 23 свидетельствует о практическом достижении значений теоретически идеальных регрессионных коэффициентов для ограниченного набора нейтральных оснований. Однако нет полной ясности, чем обусловлено такое повышение точности расчета: переходом на пост-хартри-фоксовский уровень, или добавлением поляризационных функций на атомы водорода. Очевидно, что при выявлении роли корреляционных поправок в сродство к протону некоторых оснований сделаны<sup>30</sup> лишь самые первые шаги. Кажется, что пока еще не получено неопровержимых доказательств о существенном влиянии указанного эффекта на сродство к протону как нейтральных, так и анионных оснований. Недавно<sup>68</sup> показано, что далеко не исчерпаны также ресурсы существенного улучшения базисных наборов, которые могут быть использованы как в пределах одноэлектронного приближения, так и на уровне пост-хартри-фоксовской теории.

На основе настоящего анализа проблемы адекватности неэмпирического квантовохимического расчета сродств к протону в рамках систем программ Гауссиан 70/80/82 можно прийти к следующим предварительным заключениям.



1. Между экспериментальными и вычисленными сродствами к протону для различных классов соединений существуют линейные соотношения типа уравнения (2), которые для различных базисов при весьма значительном диапазоне изменения  $PA_{\text{exp}}$  (до 350 ккал/моль) в наименее благоприятных случаях (минимальный базис) характеризуются стандартным отклонением  $\sigma$  до 10 ккал/моль,

Найдено, что как величина  $\sigma$ , так и стандартное отклонение  $STDV$  между экспериментальными и вычисленными значениями  $PA$  существенно зависят от базисного набора: постепенный переход от минимального STO-3G, базиса к более совершенным базисам приводит для отдельных серий к величинам  $\sigma$ , которые сравнимы как погрешностью экспериментальных определений  $PA_{\text{exp}}$ , так и с доверительными пределами анализа зависимости  $PA_{\text{exp}}$  от заместителей в рамках ЛСЭ. Величины  $STDV$  для отдельных базисов и серий также приближаются к этим пределам.

Однако, как правило, при имеющемся наборе экспериментальных и вычисленных значений  $PA$  регрессионные коэффициенты уравнения (2),  $a$  и  $b$  для всех рассмотренных базисов отличаются от их идеальных значений ( $a=0$  и  $b=1.0$ ). Во всех случаях при сравнимых условиях в пределах их доверительных интервалов  $b \leq 1$ , а величина этого коэффициента для анионов всегда меньше, чем для нейтральных оснований.

2. Для дальнейшего изучения данной проблемы необходимо проведение дополнительных систематических расчетов сродств к протону соединений различной химической природы и зарядности с использованием как одноэлектронного (напр., 3-21G, 3-21+G, 4-31G, 4-31+G и более высокие уровни теории), так и пост-хартри-фоковского приближений. С другой стороны, необходимы также систематические экспериментальные исследования газовой основности химических соединений с более далекой целью построения единой равновесной шкалы сродств к протону в интервале от слабых нейтральных оснований ( $PA_{100}$ ) до наиболее сильных ( $CH_3^-$ ,  $NH_2^-$  и др) анионных оснований.

3. Линейные зависимости из табл. 2 могут быть использованы для приближенного предсказания экспериментально не

измеренных или труднодоступных значений сродств к протону. Некоторые предсказанные значения экспериментальных значений РА приведены в табл. 2 Приложения.

Авторы благодарны У. Хери за передачу программы Гауссиан 82/83 и Н.М. Витковской и Г.В. Закжевскому за передачу программы Гауссиан 80.

### Литература

1. И.А. Коппель, М.Б. Комизароу, этот журнал, 17, 498(1980).
2. W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton, J.A. Pople, QCPE, Program No 236, Bloomington, Indiana.
3. L. Radom, Austr. J. Chem., 28, 1 (1975).
4. J.E. DelBene, A. Vacoaro, J. Am. Chem. Soc., 98, 7526 (1976).
5. P. Pulay, Applications of Electronic Structure Theory, H.P. Schaefer, III, (Ed.), Plenum, New York, 1977, Chap.4.
6. H.B. Schlegel, J. Comput. Chem., 3, 214 (1982); H.B. Schlegel, J.S. Binkley, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 80, 1976 (1984).
7. W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley Interscience, New York, 1985.
8. Computational Theoretical Organic Chemistry, I.G. Csizmadia, R. Daudel (Eds.), D. Reidel Publishing Co, Dodrecht, Boston, London, 1981.
9. J.S. Binkley, R.A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D.J. DeFrees, H.B. Schlegel, S. Topiol, L.R. Kahn, J.A. Pople, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pa. 15213, QCPE, 406, 437, 446 (1981, 1982).
10. R.A. Whiteside, M.J. Frisch, J.S. Binkley, D.J. DeFrees, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, J.A. Pople, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive, 2nd Edition, 1981, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA., 15213.
11. R.F. Hout, Jr., M.M. Francl, E.S. Blurock, W.J. Pietro, D.J. DeFrees, S.K. Pollack, B.A. Levi, R. Steckler, W.J. Hehre, Univ. of California, Irvine, 1977-1983.

12. J. Chandrasekhar, J.G. Andrade, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 103, 5609, 5612 (1981).
13. G.W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar, P.v.R. Schleyer, J. Comput. Chem., 3, 363 (1982).
14. T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.R. Schleyer, *там же*, 4, 294 (1983).
15. Ссылка 8, стр. 15, 413.
16. R.W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem., 14, 247 (1983).
17. M. Fujio, R.I. McIver, Jr., R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 103, 4017 (1981).
18. K.-P. Wanczek, Int. J. Mass. Spectr. Ion Processes, 60, 11 (1984).
19. P.R. Moylan, J.I. Brauman, Annu. Rev. Phys. Chem., 34, 187 (1983).
20. Lecture Notes in Chemistry No 31. Ion Cyclotron Resonance Spectrometry II, H. Hartmann, K.-P. Wanczek (Eds.), Springer, 1983.
21. I.A. Koppel, R.W. Taft, University of California, Irvine, 1982.
22. S.G. Lias, D.M. Shold, P. Ausloos, J. Am. Chem. Soc., 102, 2540 (1980).
23. S.M. Collyer, T.B. McMahon, J. Phys. Chem., 87, 909 (1983).
24. A.C. Hopkinson, N.K. Holbrook, K. Yates, I.G. Csizmadia, J. Chem. Phys., 49, 3596 (1968).
25. M. Taagepera, K.D. Summerhays, W.J. Hehre, R.D. Topsom, A. Pross, L. Radom, R.W. Taft, J. Org. Chem., 46, 891 (1981).
26. A. Pross, L. Radom, Progr. Phys Org. Chem., 13, 1 (1980).
27. A. Pross, L. Radom, R.W. Taft, J. Org. Chem., 45, 818 (1980).
28. G. Kemister, A. Pross, L. Radom, R.W. Taft, J. Comput. Chem., 2, 470 (1981).
29. G. Kemister, A. Pross, L. Radom, R.W. Taft, J. Org. Chem., 45, 1056 (1980).
30. J.E. DelBene, M.J. Frisch, K. Raghavachari, J.A. Pople, J. Phys. Chem., 86, 1529 (1982).
31. M.L. Hendewerk, R. Frey, D.A. Dixon, *там же*, 87, 2026 (1983).

32. A.C. Hopkinson, K. Yates, I.G. Csizmadia, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 23, 369 (1972).
33. J.F. Wolf, R.H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R.T. McIver, Jr., J.L. Beauchamp, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5417 (1977).
34. P. Kebarle, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 28, 445 (1977).
35. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, 17, 460 (1980).
36. Ф.Н. Аве, М.Т. Bowers, *Gas-Phase Ion Chemistry*, vol. 2, М.Т. Bowers (Ed.), Academic Press, New York, 1979, стр.2.
37. J.E. Bartmess, R.T. McIver, Jr., там же, стр. 88.
38. R. Walder, J.L. Franklin, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 36, 85 (1980).
39. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I и 2 под ред. В.П. Глушко, "Наука", Москва, 1978--1979.
40. J.E. Bartmess, J.A. Scott, R.T. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6046 (1979).
41. R.A. Bades, K. Scanlon, M.R. Ellenberger, O.A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 84, 2840 (1980).
42. И.А. Коппель, Р.Й. Пиквер, А.Д. Сюгис, Р.Э. Суурмаа, Э.Т. Липпмаа, этот журнал, 18, 5 (1981).
43. W.A. Lathan, L.A. Curtiss, W.J. Hehre, L.B. Lisle, J.A. Pople, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 11, 175 (1974).
44. Н. Умеяма, К. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4400 (1976).
45. L. Radom, *Austr. J. Chem.*, 28, 1 (1975).
46. Эта работа, часть результатов получена в работе<sup>21</sup> и опубликована в источнике И.А. Коппель, этот журнал, 22, вып. 3 (1985).
47. J.E. DelBene, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3617 (1977).
48. K. Hiraoaka, P.P.S. Saluja, P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, 57, 2159 (1979).
49. P. Kollman, S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1333 (1977).
50. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, этот журнал, 20, 3 (1983), часть III из настоящей серии статей.
51. W.J. Hehre, J.A. Pople, *Tetrahedron Letters*, 1970, 2959.

52. Y.K. Lau, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 98, 7452 6 (1976).
53. U. Seeger, R. Seeger, J.A. Pople, P.v.R. Schleyer, Chem. Phys. Letters, 55, 399 (1978).
54. J.B. DelBene, Chem. Phys. Letters, 94, 213 (1983).
55. J.E. DelBene, A. Vaccaro, J. Am. Chem. Soc., 98, 7526 (1976).
56. W.R. Davidson, S. Meza-Höjer, P. Kebarle, Can. J. Chem., 57, 3205 (1979).
57. W.J. Hehre, R.T. McIver, Jr., J.A. Pople, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 92, 7162 (1974).
58. W.J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 94, 1496 (1972).
59. W.L. Jorgensen, M.E. Cournoyer, J. Am. Chem. Soc., 100, 5278 (1978).
60. R. Ditchfield, W.J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 92, 4796 (1970).
61. W.J. Hehre, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 97, 6941 (1975).
62. W.J. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc., 100, 1057 (1978).
63. D.H. Aue, H.M. Webb, W.R. Davidson, M. Vidal, M.T. Bowers, H. Goldwhite, L.B. Vertal, J.B. Douglas, P.A. Kollman, G.L. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 102, 515 (1980).
64. S. Ikuta, P. Kebarle, Can. J. Chem., 61, 97 (1983).
65. K. Edgecombe, R.J. Boyd, Can. J. Chem., 61, 45 (1983).
66. A. Pross, D.J. DePree, B.A. Levi, S.K. Pollack, L. Radom, W.J. Hehre, J. Org. Chem., 46, 1693 (1981).
67. P.v.R. Schleyer, A.J. Kos, Tetrahedron, 39, 1141 (1983).
68. J.A. Pople, M.J. Frisch, B.T. Luke, J.S. Binkley, Int. J. Quant. Chem., 17, 307 (1983).

# П Р И Л О Ж Е Н И Е

Таблица I

Полные  $\Delta G$  мо энергии  $E_{tot}$  некоторых нейтральных молекул и молекулярных ионов, вычисленных в настоящей работе<sup>a</sup>

№ пп	Депротониро- ванная форма (В или А <sup>-</sup> )	- $E_{tot}$ (a.e)		№ пп	Депротониро- ванная форма (В или А <sup>-</sup> )	- $E_{tot}$ (a.e)	
		В или А <sup>-</sup>	ВН <sup>+</sup> или АН			В или А <sup>-</sup>	ВН <sup>+</sup> или АН
I	2	3	4	I	2	3	4
1. Н <sup>-</sup>		0.4224 <sup>b</sup>	1.1230 <sup>b</sup>	11. СНF <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		307.6696	308.4722
2. ОI <sup>-</sup>		454.4804		12. CF <sub>3</sub> O <sup>-</sup>		405.2064	405.9571
3. I <sup>-</sup>		459.5260 <sup>b</sup>		13. MeO <sup>-</sup>		112.7064 <sup>r</sup>	113.5492 <sup>r</sup>
4. FO <sup>-</sup>		6850.6052		14. EtO <sup>-</sup>		151.2960	152.1331
		171.5531	172.3742 <sup>r</sup>	15. i-PrO <sup>-</sup>		189.8840	190.7165
		173.1898 <sup>b</sup>		16. t-BuO <sup>-</sup>		228.4720	229.2994
		174.1263 <sup>b</sup>	174.7296 <sup>b</sup>	17. CF <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		443.7170	444.5136
5. ClO <sup>-</sup>		528.2091	528.9013	18. (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO <sup>-</sup>		774.7108	775.4753
6. O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>		146.6230	147.9366	19. (OF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup>		1105.6731	1106.3866
7. HOO <sup>-</sup>		147.9366	148.7650 <sup>r</sup>	20. Me <sub>3</sub> NO		244.8884	245.4341
8. H <sub>2</sub> HO <sup>-</sup>		128.4265	129.2631	21. Me <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>		394.7250	395.2970
9. NOO <sup>-</sup>		164.8060	165.5112 <sup>r</sup>	22. ONO <sup>-</sup>		201.1640 <sup>r</sup>	201.9156 <sup>r</sup>
10. OH <sub>2</sub> FO <sup>-</sup>		210.1961	211.0080	23. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		274.9690 <sup>r</sup>	275.6585



Продолжение таблицы I

I	2	3	4	I	2	3	4
24. $\text{ClO}_4^-$		749.2985	749.9337	41. $\text{CF}_3\text{CH}_2^-$		369.8835	370.6920
25. $\text{HCOO}^-$		185.4563	186.2179	42. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$		408.4260	
26. $\text{MeCOO}^-$		224.0483	224.8102	43. $\text{CF}_3\text{CN}$		422.6365	422.9631
27. $\text{CF}_3\text{COO}^-$		516.4620	517.1805	44. $(\text{CN})_2$		182.2195	182.5205
28. $\text{F}_2\text{O}$		273.4535 <sup>б</sup>	273.5986 <sup>б</sup>	45. $\text{NCNH}^-$		145.2603	145.9982
29. $\text{HCOF}$		209.8308	210.1822	46. $\text{O}_2\text{NNH}^-$		255.4438	256.1516
30. $\text{F}_2\text{CO}$		307.3079 <sup>г</sup>	307.6503	47. $\text{CF}_3\text{NH}^-$		385.6580	386.4330
31. $\text{HCCCN}$		202.9024	203.2322	48. $\text{CF}_3\text{NH}_2$		386.4330	386.8246
32. $\text{CO}(\text{CN})_2$		293.4412	293.7529	49. $(\text{CF}_3)_3\text{N}$		1044.5925 <sup>д</sup>	
33. $\text{CCl}_3\text{COH}$		1512.9170	1513.2465			1044.3118 <sup>е</sup>	
34. $\text{CF}_3\text{COH}$		443.3200	443.6673	50. $\text{N}_2\text{NNH}_3^+$		111.3460	111.4454
35. $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$		774.2809	774.6175	51. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}^-$		424.1892	424.9980
36. $(\Delta)_2\text{CO}$		341.4240	341.8466	52. $\text{BF}_4$		416.6144	417.2549
37. $\text{CF}_3\text{CONH}_2$		497.6393		53. $\text{CF}_3\text{S}^-$		724.5570	725.2826
38. $\text{F}_2\text{N}^-$		249.5415	250.3060	54. $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$		946.0300	
39. $\text{FC}\equiv\text{C}^-$		172.5296	173.3071 <sup>г</sup>	55. $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$		154.2460	154.6384
40. $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$		406.0811	406.8222	56. $\text{He}$		2.8078	2.8540
						2.8357 <sup>в</sup>	2.8815 <sup>в</sup>
						2.8552 <sup>б</sup>	2.9099 <sup>б</sup>

Примечания: а -- Если особо не указано, использовали STO-3G базис. Для подробного описа-



Продолжение таблицы I

сания результатов расчета соединений № 4--25 см. работу  
И.А. Коппеля, этот журнал, 22, вып. 3 (1985).

б -- 6-31G<sup>+</sup> базис

в -- 3-21G базис

г -- см. также работу<sup>7</sup>

д -- тетраэдрическая конфигурация СМСС, без оптимизации

е -- планарная конфигурация СМСС, без оптимизации

Таблица 2

Предсказанные "экспериментальные" значения  $PA_e$   
для некоторых оснований<sup>a</sup>

=====			=====		
№ пп	Соединение	$PA_e$	№ пп	Соединение	$PA_e$
I	2	3	I	2	3
1.	He	50.4 (4) 42.5 (10) 50.0 (20)	8.	$F_2N^-$	350.9 (12) 354.3 (4)
2.	F	88.7 (20)	9.	$F_3N$	152.2 (4) 127.9 (13)
3.	$F_2$	92.4 (26) 97.4 (20) 93.6 (13)	10.	$F_2NH$	160.0 (13)
4.	FOH	140.5 (20) 139.7 (26)	11.	$CF_3NH^-$	358.8 (4)
5.	$FO^-$	377.5 (6) 352.9 (20) 359.7 (19)	12.	$CF_3NH_2$	196.6 (4) 199.3 (5)
6.	$F_2O$	98.9 (13) 96.1 (20)	13.	$H_2NNH_3^+$	68.3 (5) 72.9 (4) 72.2 (13)
7.	$FNH_2$	186.2 (26) 185.3 (13)	14.	$H_2NOH$	199.5 (26)
			15.	$NCNH^-$	343.1 (4)
			16.	$O_2NNH^-$	330.4 (4)
			17.	$CF_3S^-$	340.9 (4)

Продолжение таблицы 2

I	2	3	I	2	3
18.	$\text{BF}_4^-$	305.8(4) 317.2(3)	26.	$(\text{HC})_3\text{C}^-$	300.9(4) 304.6(7)
19.	$\text{ClO}_4^-$	301.2(4) 296.6(6)	27.	$\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{COO}$	272.8(4)
20.	$\text{ClO}^-$	338.4(4) 334.7(6)	28.	$\text{Me}_3\text{NO}$	263.7(4) 258.4(6)
21.	$\text{O}_2^{2-}$	588.6(4) 590.4(6) 553.5(13)	29.	$\text{CO}_2$	132.8(20) 135.2(13)
22.	$\text{CF}_3\text{O}^-$	350.2(4) 346.7(6)	30.	$\text{HOON}$	165.0(26)
23.	$\text{HCO}^-$	331.2(4)	31.	$\text{HCOSN}$	172.4(4)
24.	$\text{H}_2\text{NO}^-$	382.4(4)	32.	$\text{CO}(\text{CN})_2$	164.8(4) 157.2(6)
25.	$(\text{NO}_2)_3\text{C}^-$	298.0(4) 301.6(7)	33.	$(\text{CN})_2$	160.7(4)
			34.	$\text{O}_3$	156.3(13) 156.9(20)

а -- Значения  $\text{PA}_g$  даны в ккал/моль. Вслед за предсказанной величиной в скобках указан номер соответствующего уравнения из табл. 2. Использованные для вычисления  $\text{PA}_g$  значения  $\text{PA}_{\text{calc}}$  взяты из табл. I и из работ I, 10, 43, 63-55, 65, 66.  $\text{PA}_{\text{calc}}$  для озона взяты из работы M. Krausch, P.v.R. Schleyer, J. Comput. Chem., I, 93 (1980). В указанной работе на MP2/6-31G<sup>3</sup>//4-31G уровне расчетов предложено  $\text{PA}_{\text{calc}}$ ; равное 124 ккал/моль. Приведенные в 3-ей графе значения, однако, лучше согласуются с предсказанными на основе ФЭС и ЭСХА величинами (149.7--155.6 ккал/моль)<sup>35</sup>.

ИЗОМЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ — НОВЫЙ ОСЛОЖНЯЮЩИЙ  
ФАКТОР ПРИ СРАВНЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕН-  
ТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Зденек Сланина

Институт физической химии и электрохимии им. Я. Хей-  
ровского, Академия Наук ЧССР, ул. Махова 7, Прага 2,  
Чехословакия

Поступило 10 августа 1984 г.

Систематическое изучение гиперповерхностей потенциальной энергии химических реакций часто указывает на существование некоторых минимумов, которые соответствуют экспериментально наблюдаемым стабильным молекулам и/или нескольким разным седловым точкам, соответствующим активированным комплексам элементарного химического процесса. По критериям энергии только одна структура может иногда играть важную роль. Но вполне возможно и существование двух или более изомерических структур близкой стабильности, которые являются неразличимыми при данных экспериментальных условиях. В таком случае любая из числа зависящих от структуры наблюдаемых величин может рассматриваться как некоторое среднее значение от вкладов всех этих изомеров. Обсуждена возможность определения как стандартных, так и активационных реакционных характеристик тех процессов, компоненты которых по результатам теоретического анализа являются смесями изомеров. Также обсуждены последствия, вытекающие из несоответствия теоретических и экспериментальных реакционных характеристик.

## I. Введение

Начало возникновения общей концепции изомерии можно найти уже в античном мире, в работах греческих атомистов<sup>2</sup>. Современная наука дополнила уже известную общую концепцию огромным количеством примеров из областей химической изомерии<sup>3</sup>, биологической изомерии<sup>3</sup> и изомерии атомного ядра<sup>4</sup>.

После определения Берцелиусом<sup>5</sup> явления химической изомерии найдено более тридцати<sup>6</sup> его разновидностей и этот процесс продолжается<sup>7</sup> как в неорганической<sup>7а</sup>, так и в органической химии<sup>7б</sup>.

Предложены разные схемы классификации изомеров и недавно для этого стали применять алгебраические методы<sup>9</sup> (теорию множеств<sup>9а, б</sup>; теорию групп<sup>9в, г, д</sup> и теорию графов<sup>9г</sup>). Алгебраическое обобщение<sup>9б, 10</sup> понятия изомерии применяется в автоматическом планировании синтеза. Кроме алгебраических методов, для теоретического исследования изомерии в данное время применяются также квантовохимические методы. В таком случае индивидуальные изомеры и связи между ними рассматриваются как минимумы на гиперповерхности<sup>11</sup> потенциальной энергии и их взаимосвязи.

Оба эти метода -- алгебраический и квантовохимический сделали возможным выяснить сущность изомерных связей (соответствующие показательные примеры приведены в работах<sup>12</sup> и <sup>12в, г</sup>). Более того, применение<sup>а, б</sup> теоретических методов позволяет предсказать совершенно новые химические реакции (см. работу Балабана<sup>13</sup> по исследованию автомеризации методами теории графов) или ведет к открытию новых, экспериментально неизвестных изомеров (например, квантовохимическое исследование циклической формы озона<sup>14</sup>).

Применение теоретических методов открыло целый ряд новых аспектов известной проблемы изомерии<sup>15</sup>. Целью данной работы является рассмотрение одной из таких проблем, стоящих между теорией и экспериментом -- это оценка показателей реакционной способности таких химических процессов, компоненты которых, согласно теоретическому анализу, принадлежат к смесям изомеров.

Эта проблема в принципе хорошо известна и может быть определена в традиционной терминологии химической кинетики. Однако она может сыграть важную роль в теоретической интерпретации наблюдаемых величин, определяющих химическую реакционную способность, и в количественном сравнении результатов квантовохимических расчетов с экспериментальными данными.

## 2. Квантовохимическая характеристика изомеров

### 2.1. Гиперповерхность потенциальной энергии

Понятие гиперповерхности потенциальной энергии вытекает из разделения<sup>16</sup> в квантовой механике молекул ядерных и электронных движений, предложенное Борном и Оппенгеймером<sup>16а</sup> в 1927 г. Адиабатическое приближение отражает целый ряд химических концепций, например, понятий молекулярной структуры и барьеры энергий. Явление изомерии может быть определено как наличие более одного локального минимума на одной гиперповерхности или на гиперповерхностях потенциальной энергии, соответствующих разным электронным состояниям. Вероятность перехода между рядом стоящими минимумами определяется высотой разделяющего их энергетического барьера, температурой (при низких температурах может осуществляться квантовохимический туннельный эффект), а предполагается также вероятностью перехода между разными гиперповерхностями.

Те же факторы в принципе определяют возможность распознавания двух конфигураций, отличающимися некоторыми качественными критериями<sup>17</sup>. В идеальном случае изомерные структуры должны быть рассмотрены с учетом всей гиперповерхности потенциальной энергии, охватывая все возможные конфигурации<sup>19</sup> (особенно в случае стереохимически жестких систем<sup>17а, 18</sup>). В настоящее время это пока неосуществимо, хотя вопрос об экспериментальном различении структур, соответствующих разным локальным минимумам на гиперповерхностях, является центральной проблемой при изучении явления изомерии<sup>20</sup>.

Адиабатический подход является некоторым приближением и поэтому таково же обычное квантовохимическое представление изомерии. Классическая концепция молекулярной структуры не находится в соответствии с требованиями квантовой теории (см. ...

недавно опубликованную критику<sup>21</sup> по этому поводу).

Четкая квантовомеханическая интерпретация изомерии в рамках собственных функций полного гамильтониана молекулы (которая идентична для всех соединений с общей суммарной химической формулой) пока не реализована.

Сопоставление собственных функций молекулярного гамильтониана с определенными химическими соединениями является некоторым приближением<sup>22a</sup>.

Другими словами, уникальность тех типов молекул, которые состоят из ядер одинакового типа и равного числа электронов, представляет лишь приближение, хотя и в большинстве случаев удовлетворительное. Вильсоном<sup>22b</sup> подчеркнуто, что химики получают соединения методами, которые дают определенные структуры вместо четких состояний энергий. Таким образом, полученные ими состояния не обязательно являются собственными функциями энергии, т.е. стационарными состояниями.

В действительности определенные изомеры могут быть представлены на базе нестационарных состояний, если только изменение во времени достаточно медленно.

## 2.2. Локализация и идентификация стационарных точек

Хорошо известно, что современная вычислительная квантовая химия не в состоянии поддержать обыденные расчеты гиперповерхностей систем, которые представляют химический интерес. Исключением являются системы с малым числом легких атомов<sup>11b, 23</sup>.

Однако, вместо конструирования всей гиперповерхности, квантовая химия позволяет локализовать и характеризовать стационарные точки на гиперповерхности, т.е. точки, имеющие нулевые первые производные энергии по ядерным координатам. Идентификация стационарных точек достигается путем анализа собственных значений матрицы силовых постоянных  $F$  в названных точках<sup>11</sup>. Можно различить три типа таких точек, соответствующих локальному минимуму, переходному состоянию или активированному комплексу и стационарной точке высшего ранга. Их матрицы имеют соответственно ни одного, одно, два или более двух отрицательных собственных значений. Суще-



ствует также три<sup>24</sup> возможности для локации и идентификации стационарных точек:

- (I) двукратное численное дифференцирование
- (II) аналитическое дифференцирование с последующим численным дифференцированием
- (III) двукратное аналитическое дифференцирование

В основополагающих работах Пулая<sup>25а</sup>, Макивера и Коморницкого<sup>25б</sup> хорошо разработан второй (II) из этих методов. В настоящее время его эффективно используют<sup>26</sup> в равных квантовохимических методах, в том числе в неэмпирических расчетах коррелированных волновых функций<sup>27</sup>. Более того, недавнее внедрение метода (III)<sup>27</sup> для нахождения неэмпирических ССП волновых функций позволит<sup>27б</sup> уже в скором будущем решить проблему на уровне многоконфигурационного ССП метода. Матрица  $F$ , используемая для идентификации стационарных точек, может также быть употреблена для проведения анализа нормальных координат<sup>28</sup>. Последний позволяет охарактеризовать движение ядер вблизи стационарной точки.

В итоге можно сказать, что в данный момент практически во всех областях вычислительной квантовой химии достигнут методологический уровень, позволяющий изучать явление химической реакционной способности в терминах критических точек гиперповерхностей энергии и их характеристик.

Однако предельным уровнем все же остается гармоническое приближение. Вычисление высших производных энергий осуществляется пока весьма редко<sup>26</sup>, поэтому приходится характеризовать движение ядер в рамках моделей жесткого ротора и гармонического осциллятора (ЖРО). Отметим, что в этом упрощенном подходе движение индивидуальных стационарных точек является независимым.

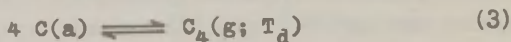
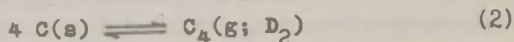
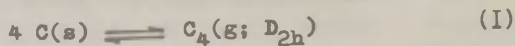
### 2.3. Показательный пример

Недавно методом МЧДЦ/2<sup>30</sup> были изучены агрегаты углеродных атомов, находящиеся в газовой фазе над графитом при повышенных температурах<sup>29</sup>. Волный поиск стационарных точек на гиперповерхностях молекул  $C_n$  ( $4 \leq n \leq 7$ ) был проведен методом (II)<sup>30</sup>. Были найдены четыре или больше стационарных точек

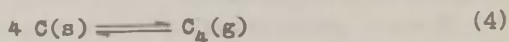


в случае каждой гиперповерхности, причем по крайней мере две из них являлись минимумами<sup>30</sup> (см. рис. I).

Например, для агрегата  $C_4$  были получены три изомера ( $D_{2h}$ ,  $D_2$ ,  $T_d$ ). В соответствии с этим, следующие три равновесия (I)---(3) могут осуществляться в газовой фазе над графитом:



Однако экспериментальные масс-спектрометрические значения<sup>29</sup> реакционных характеристик не соответствуют какому-либо индивидуальному процессу (I)---(3), а всеобщему равновесию (4). Очевидно, что для сравнения с



экспериментальными данными надо учитывать взвешенные вклады теоретических величин каждого из изомеров.

### 3. Теоретические расчеты характеристик реакционной способности

Современная теория химической реакционной способности полностью основывается<sup>31</sup> на представлении гиперповерхностей энергий через их стационарные точки. Локализация и идентификация этих точек является лишь первой стадией при вычислении характеристик равновесий и скоростей процессов. Для осуществления последнего необходимо связывать квантовую химию со статистической термодинамикой, т.е. области науки, которые традиционно независимы друг от друга<sup>32</sup>.

Недавно проведены успешные тестовые квантовохимические расчеты молекулярных постоянных, используемые для вычисления статистических сумм системы (partition function)<sup>33</sup>.

Использованное при этом приближение ЖРГО не имело от-

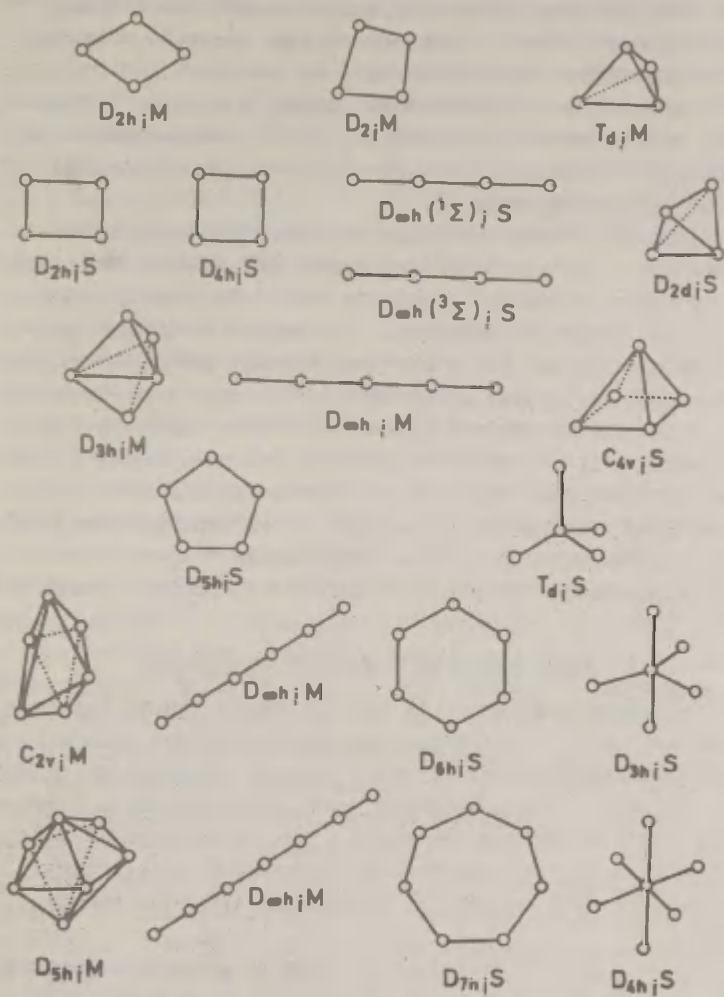


Рис. 1. Схемы стационарных точек, установленных на гиперповерхностях потенциальной энергии для  $C_n$  ( $n=4$  до  $7$ ) методом МЧПД/2; М -- минимум.

рицательного влияния на качество значений расчетных величин. Таким образом, при вычислении термодинамических функций стала возможной замена экспериментально полученных молекулярных параметров на теоретически вычисленные. Это относится и к определению характеристик скорости реакций в рамках теории активированного комплекса (ТАК)<sup>34, 35</sup>. Поэтому можно наблюдать возрождение этой теории благодаря использованию квантовохимических методов.

Кроме получения достоверных данных об активированных комплексах, исходя из комбинирования ТАК и квантовохимических методов для весьма простых систем, наблюдается также удивительно хорошее совпадение характеристик скорости, вычисленных исходя из ТАК и квантовой химии (исключением, пожалуй, является низкотемпературная область, где значительный вклад в скорость процесса может дать туннельный эффект). Следовательно, в химической кинетике наступил период, когда характеристики реакций (как стандартные, так и активационные) могут быть оценены независимо от экспериментальной информации. Уже проведены такие расчеты для большого числа равновесных процессов или/и скоростей реакций в газовой фазе<sup>15, 38</sup>.

#### 4. Общая проблема изомерных равновесий

Термодинамика идеальной газовой смеси хорошо известна уже из учебников. Характеристика смеси изомеров кажется формально проблемой такого же рода. Однако существенным различием является то, что равновесие между компонентами достигается благодаря химическим реакциям (т.е. изомеризацией). Это нужно учитывать при определении термодинамических величин для газа, который состоит из нескольких (неразделяемых) изомеров.

В литературе<sup>40</sup> приведены примеры вычисления термодинамических функций таких веществ, основанных на экспериментальных и/или вычисленных молекулярных параметрах. К сожалению, такие расчеты относятся только к изомерам с заторможенным вращением. Особенно важным примером практического применения является описание макромолекул (модель состояния вра-

щательной изомерии<sup>41</sup>).

Положение существенно изменилось после появления исследований изомерии как критических точек гиперповерхностей энергий, описываемых квантовохимическими методами. Все необходимые для этого данные можно получить теоретическим путем в случае любого типа изомерных соединений. Более того, результаты и квантовой химии (имеется несколько десятков таких примеров, см. <sup>12в, г, 14, 30, 42</sup>) и молекулярной механики (также имеются множественные примеры, см. <sup>11в, 43</sup>) указывают на то, что даже относительно простые соединения следует рассматривать как смеси нескольких изомерических структур. Действительно, любое химическое вещество может быть (в крайнем случае, формально) рассмотрено таким образом, если только учтены его электронно-возбужденные состояния (каждый из них обладает собственной колебательной и вращательной подструктурой). Широкое использование численной техники для локализации и идентификации стационарных точек позволяет рассматривать такие общие химические равновесия, где каждый компонент является смесью изомеров<sup>42</sup>. В рамках формализма общих изомерных равновесий описана также многоконфигурационная термодинамика<sup>44</sup>. Полученные соотношения взвешивания имеют особую важность при сравнении экспериментальных и теоретических данных таких процессов, где изомерия компонентов выявлена только теоретически или (если она и известна) не может быть учтена только экспериментальными результатами. Каждая изомерная структура любого компонента реакций дает свой вклад в общую эффективную экспериментальную величину в соответствии со своим весовым фактором<sup>43а, в, 44, 45</sup>, т.е. своей энергией Гиббса. Использование квантовохимических методов сделало возможным анализ любого различия в движениях индивидуальных изомеров, и, таким образом, оценку весовых факторов не только исходя из простых факторов Больцмана, но и путем учета вращательных и колебательных частей статистической суммы (в настоящее время, однако, только в приближении ИРГО). На основании значений весового фактора в некоторых случаях можно учитывать только одну структуру для каждого компонента, которая играет главную роль при данных экспериментальных ус...

ловиях. Здесь для нас представляет особый интерес существенное различие между одноконфигурационными и многоконфигурационными термодинамическими функциями.

Проблема изомерного равновесия связана в общем с двумя важными предположениями: первое из них является постулатом о полной разделяемости движения индивидуальных изомеров, а второе предполагает нахождение системы в условиях полного термодинамического равновесия. Поэтому важно установить для рассматриваемого процесса, достигнуты ли эти условия в каждом реальном эксперименте или нет. Может случиться, что вместо равновесной смеси изомеров образуются специфические смеси <sup>46a</sup>, <sup>б</sup>, где предпочтительно образуются даже менее стабильные изомеры <sup>46в</sup>. Таким образом, подход общего изомерного равновесия может быть использован только при условии удовлетворения условия полного равновесия.

#### 4.1. Общие формулы

Рассмотрим процесс равновесия в

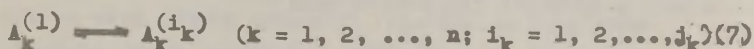
$$\sum_{k=1}^n \nu_k A_k = 0 \quad (5)$$

фаде идеального газа между  $n$  реакционными компонентами  $A_k$  со стехиометрическими коэффициентами  $\nu_k$ . Это равновесие охарактеризовано стандартными изменениями энтальпии  $\Delta H_T^\circ$ , энтропии  $\Delta S_T^\circ$ , и энергии Гиббса  $\Delta G_T^\circ$ . Предположим, что каждый реакционный компонент  $A_k$  является смесью  $j_k$  изомеров  $A_k^{(1)}, A_k^{(2)}, \dots, A_k^{(j_k)}$ , где изомер  $A_k^{(1)}$  имеет наименьшую энергию.

Представление каждого компонента  $A_k$  индивидуальными изомерными структурами преобразует суммарный процесс (5) суперпозиций всех возможных частичных равновесий. Часть этих равновесий можно объединить в некий набор парциальных процессов:

$$\sum_{k=1}^n \nu_k A_k^{(i_k)} = 0; (i_k = 1, 2, \dots, j_k) \quad (6)$$

Пусть реакционные параметры  $\Delta H_{1,1,\dots,1}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{1,1,\dots,1}^{\circ}$  и  $\Delta G_{1,1,\dots,1}^{\circ}$  соответствуют процессу (5), реализованному изомерами с наиминишей энергией. Наконец, рассмотрим процессы изомеризации,



охарактеризованные значениями  $\Delta H_{1 \rightarrow i_k}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{1 \rightarrow i_k}^{\circ}$  и  $\Delta G_{1 \rightarrow i_k}^{\circ}$  и соответствующими константами равновесия изомеризации  $K_{1 \rightarrow i_k}$ . Тогда справедливы следующие соотношения между термодинамическими величинами парциальных и общего процессов (8)–(10) [5, 446]

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{1,1,\dots,1}^{\circ} + \sum_{k=1}^n \sum_{i_k=1}^{j_k} \nu_k w_{i_k} \Delta H_{1 \rightarrow i_k}^{\circ} \quad (8)$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{1,1,\dots,1}^{\circ} + \sum_{k=1}^n \sum_{i_k=1}^{j_k} \nu_k w_{i_k} (\Delta S_{1 \rightarrow i_k}^{\circ} - R \ln w_{i_k}) \quad (9)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta G_{1,1,\dots,1}^{\circ} + \sum_{k=1}^n \sum_{i_k=1}^{j_k} \nu_k w_{i_k} (\Delta G_{1 \rightarrow i_k}^{\circ} - RT \ln w_{i_k}), \quad (10)$$

где весовые факторы  $w_{i_k}$  даны как:

$$w_{i_k} = K_{1 \rightarrow i_k} / \sum_{i_k=1}^{j_k} K_{1 \rightarrow i_k} \quad (II)$$

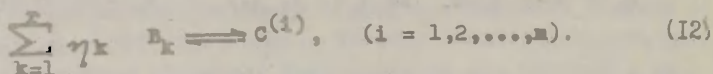
Соотношения (8)–(10) позволяют корректно переходить от частичных параметров к общим и наоборот. Первый способ применяется при сравнении экспериментальных и теоретических результатов для процессов, где изомерия реакционных компонентов установлена лишь только теоретически. Для этого целесообразно выразить веса (II) через микроскопические величины, т.е. через статистические суммы и разности энергий между индивидуальными изомерами. Процедура взвешивания можно провести благодаря возможности расчета необходимых параметров молекул из



квантовохимических расчетов.

#### 4.1.1. Частный случай

Полученные пока результаты указывают, что для многих равновесий изомерия реакционных компонентов чаще всего встречается в процессе следующего типа:



Очевидно, что частным случаем общего изомерного равновесия является изомерия только одного компонента. Весовые соотношения имеют в этом случае особенно простую форму<sup>37</sup>:

$$\Delta H_T^0 = \sum_{i=1}^n w_i \Delta H_i^0 \quad (I3)$$

$$\Delta S_T^0 = \sum_{i=1}^n w_i (\Delta S_i^0 - R \ln w_i), \quad (I4)$$

где содержание<sup>446</sup> символов  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$  очевидно.

Обозначая наивысшее и наименьшее значение величины  $\Delta H_i^0$  соответственно  $\Delta H_{\max}^0$  и  $\Delta H_{\min}^0$ , можно написать следующее неравенство для определения порядка величины  $\Delta H_T^0$ :

$$\Delta H_{\min}^0 \leq H_T^0 \leq H_{\max}^0 \quad (I5)$$

Аналогичное неравенство справедливо и для суммарного энтропийного члена<sup>496</sup>:

$$\Delta S_{\min}^0 < \Delta S_T^0 < \Delta S_{\max}^0 + R \ln n, \quad (n > 1). \quad (I6)$$

### 5. Специальные случаи химических процессов с изомерией компонентов

#### 5.1. Химические равновесия

Изомерия реакционного компонента является частным случаем

для процессов химической ассоциации и связана, в первую очередь, с образующимся ассоциатом. Примером такого процесса можно привести упомянутое выше образование агрегатов  $C_4^{30}$ .

Результаты обработки взвешивания при формировании  $C_4$  (уравнения (1) - (3)) приведены в табл. I.

Исходя из этих данных очевидно, что оценка термодинамических характеристик суммарного процесса (ур. (4)), используя при этом данные для наиболее стабильной структуры ( $D_{2h}$ ) может привести к существенной ошибке. Это особо относится к энтропийному члену: значение полной энтропии совпадает случайно с энтропией формирования изомера  $D_2$ . Примером такого же рода является димеризация радикала дифторо-амин, исследованного <sup>47a</sup> методом ППДП/2 и имеющего изомерию димера (гош- и транс-  $H_2F_4$ ).

Результаты взвешивания показаны на рис. 2.

Таблица I

Парциальные и общие термодинамические реакции  
 $4C(s) \rightleftharpoons C_4(g)$  при  $t^\circ 2400K$  полученные ме-  
 тодом М4ПДП/2

Процесс	$\Delta H_T^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	
	$\Delta S_T^\circ$ , Дж моль <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
$4C(s) \rightleftharpoons C_4(g; D_{2h})$	904.1	210.2
$4C(s) \rightleftharpoons C_4(g; D_2)$	952.2	213.6
$4C(s) \rightleftharpoons C_4(g; T_d)$	1301.5	205.5
$4C(s) \rightleftharpoons C_4(g; \text{общий})$	909.9	213.6

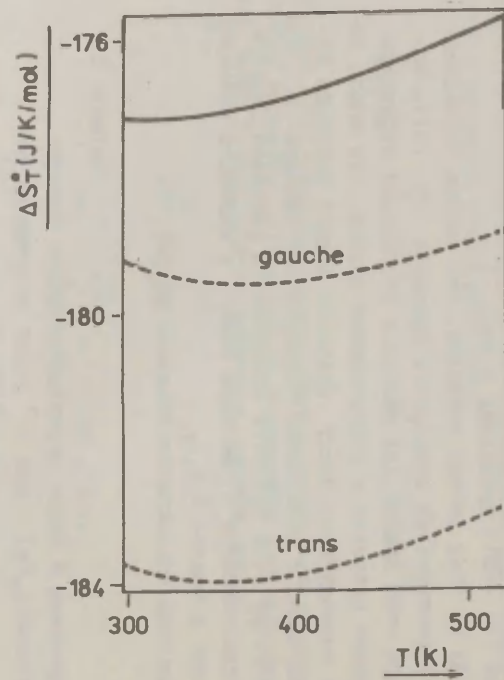
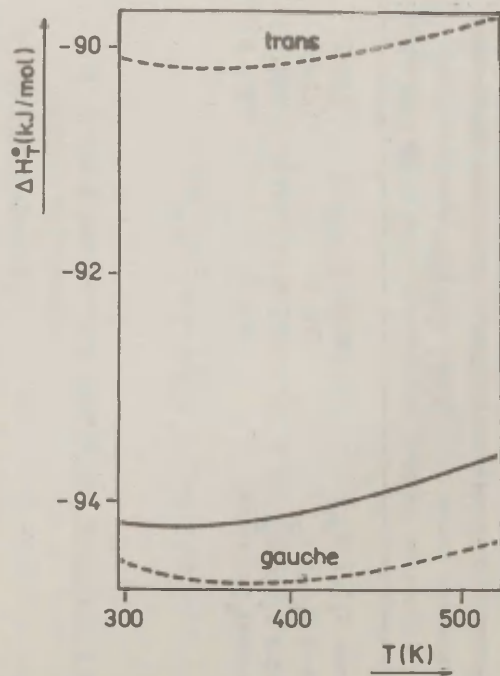


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных и суммарных величин  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  для процесса димеризации  $\text{NF}_2$  в гош- $\text{N}_2\text{F}_4$  (г.ф.) и в транс- $\text{N}_2\text{F}_4$  (г.ф.), вычисленные методом ППДП/2.

Если общее значение  $\Delta H_T^\circ$  связано главным образом с образованием  $\text{гош-Н}_2\text{F}_4$ , то слагаемый  $\Delta S_T^\circ$  характеризуется более сложной зависимостью от изомерии — разность между общим значением и энтропийным членом для каждого из изомеров существенна во всей исследованной области температуры.

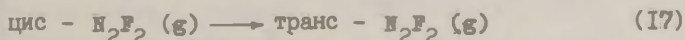
(Для наших модельных представлений различие между экспериментальной<sup>47б</sup> и расчетной ( $\text{ШДЦ}/2^{47а}$ ) очередностями стабильности ротамеров  $\text{Н}_2\text{F}_4$  имеет второстепенное значение).

## 5.2. Кинетические процессы

Изомерию реакционных компонентов надо учитывать не только в случае равновесных процессов. Исходная концепция ТАК (теории активированного комплекса) предполагает<sup>3б</sup>, что трансформация реагентов в продукты происходит через единственно определенный активированный комплекс.

Но, как показали последние систематические исследования<sup>48</sup> стационарных точек разными квантово-химическими методами, нельзя исключать существование более чем одной стационарной точки, отвечающей<sup>41</sup> требованиям активированного комплекса данного кинетического процесса (т.е. параллельные переходные состояния<sup>31д</sup>). Общеизвестным примером является цис-транс-переход при  $\text{—Н—Н—}$  связи<sup>49а-г</sup>, которая может произойти согласно двум механизмам, т.е. либо путем инверсии, либо ротации. Оба эти механизма характеризуются близкими значениями энергии активации.

На рис. 3 показано положение стационарных точек, имеющих кинетическое значение в процессе:



на гиперповерхности для  $\text{Н}_2\text{F}_2$ .

С одной стороны ясно, что экспериментально наблюдаются только общие кинетические параметры данного процесса, которые включают вклады всех частных путей реакций исходных веществ к конечным продуктам через индивидуальные активационные комплексы. Разделение этих парциальных активационных процессов кажется невозможным в рамках любого эксперимента,

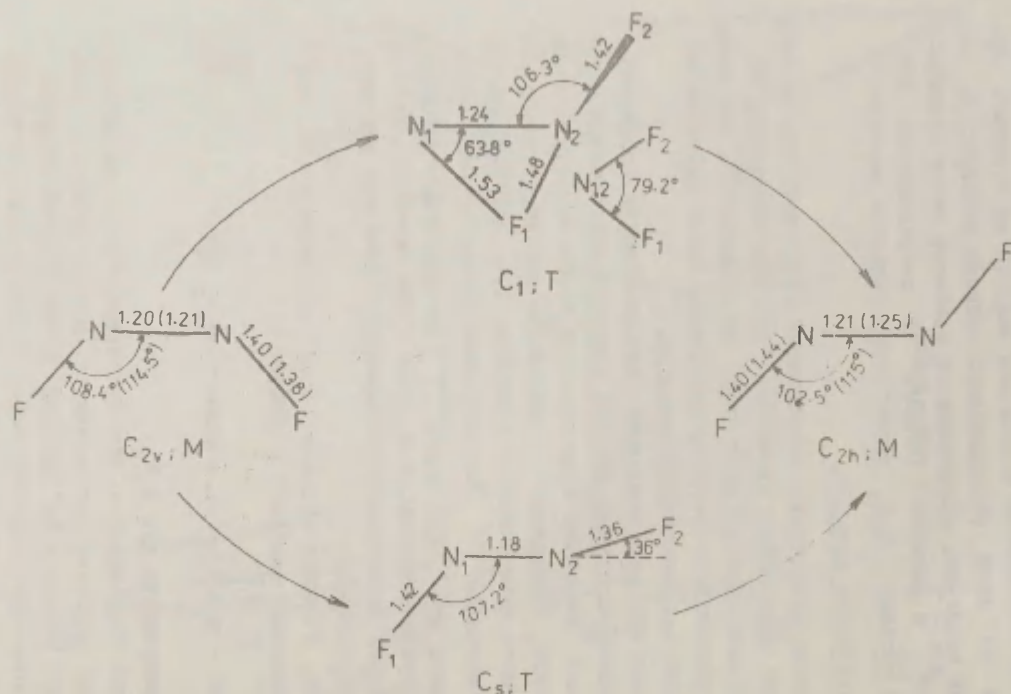


Рис. 3. Схема четырех стационарных точек, установленных на гиперповерхности потенциальной энергии цис-транс-изомеризации  $N_2F_2$ , вычисленная методом ПДП/2; М — минимум, Т — переходное состояние,  $C_s$ -Т — инверсия,  $C_1$ -Т — механизм вращения.

С другой стороны, теоретическое описание такого кинетического процесса в терминах ТАК в общем случае дает параметры именно парциальных активационных процессов, соответствующих переходам через индивидуальные активационные комплексы, например переходные состояния  $C_S$  и  $C_I$  для схемы реакций (5) (см. рис. 3). Поэтому, при сравнении теоретических и экспериментальных данных, возникает проблема о вкладе каждого частного пути реакции через соответствующие переходные состояния в суммарное экспериментально наблюдаемое эффективное значение кинетического параметра.

Гипотеза о равновесии между активированным комплексом и исходными веществами (на котором базируется ТАК) позволяет прямо использовать результаты общей проблемы равновесной изомерии, что приводит к следующим схемам взвешивания:

$$\Delta H_T^\ddagger = \sum_{i=1}^{n^\ddagger} w_i^\ddagger \Delta H_i^\ddagger \quad (18)$$

$$\Delta S_T^\ddagger = \sum_{i=1}^{n^\ddagger} w_i^\ddagger (\Delta S_i^\ddagger - R \ln w_i^\ddagger), \quad (19)$$

где  $\Delta H_i^\ddagger$  и  $\Delta S_i^\ddagger$ , соответственно, парциальные активационные энтальпии и энтропии, а  $\Delta H_T^\ddagger$  и  $\Delta S_T^\ddagger$  -- соответствующие общие величины;  $n^\ddagger$  -- число разных возможных активированных комплексов. Весовые факторы  $w_i^\ddagger$  могут быть выражены аналогично равновесным системам.

Может возникнуть вопрос, не мешает ли применению этой схемы возможность перехода из одного активированного комплекса в другой через высший тип стационарной точки. Такие переходы, конечно, маловероятны по сравнению с обычным процессом. Более того, формальное применение гипотезы о равновесии позволяет показать, что переходы между разными активированными комплексами не влияют на их распределение.

Если известны значения парциальных активационных параметров и соответствующие весовые множители, можно определить



! суммарные эффективные значения параметров. Только таким образом можно достичь такой степени теоретического описания, которая необходима для корректного сравнения с экспериментальными данными. Обработка данных путем взвешивания была подробно изучена в случае кинетики изомеризации (17) (см. рис. 4)<sup>49б</sup>. Для величин  $\Delta H_T^\ddagger$  и  $\Delta S_T^\ddagger$  существуют промежутки температуры, где суммарная величина существенно отличается от соответствующих парциальных величин. Результаты показывают, что изомерия активированного комплекса имеет большее влияние на суммарное значение  $\Delta S_T^\ddagger$ , (что согласуется с физической интерпретацией последнего), чем на суммарное значение  $\Delta H_T^\ddagger$ .

Более строго это может быть выражено через неравенства<sup>49в</sup>, которые описывают поведение суммарных параметров в пределе: в то время, как общий член  $\Delta H_T^\ddagger$  никогда не может получить значение, не находящееся в промежутке между минимальным и максимальным значениями для парциальных процессов, общий член  $\Delta S_T^\ddagger$  может быть больше парциального члена энтропии даже на величину  $R \ln 2$ <sup>50</sup>. Таким образом, взаимная комбинация парциальной энтропии и весовых факторов может привести к существенным различиям в суммарной величине и в любом значении парциальной энтропии.

Это может быть иллюстрировано данными<sup>48д, 49а</sup> из табл.2, где суммарный член  $\Delta S_T^\ddagger$  на одну треть превышает значение для парциального процесса, имеющего наименьший энергетический барьер. Существование изомерии активационных комплексов может привести к константе скорости реакции, которая превышает константу скорости самого вероятного парциального процесса в  $n$  раз.

Увеличение значения константы скорости при этом значительно больше, чем обычно наблюдаемое в результате туннельного эффекта. Оно также в общем больше, чем вызванное фактором умножения в основном уравнении ТАК, отмеченном Арно<sup>50а</sup> и критически обсужденном Маханом.<sup>50б</sup>

Предполагаемая в каждой работе концепция изомерии активационных комплексов, предполагает существование двух

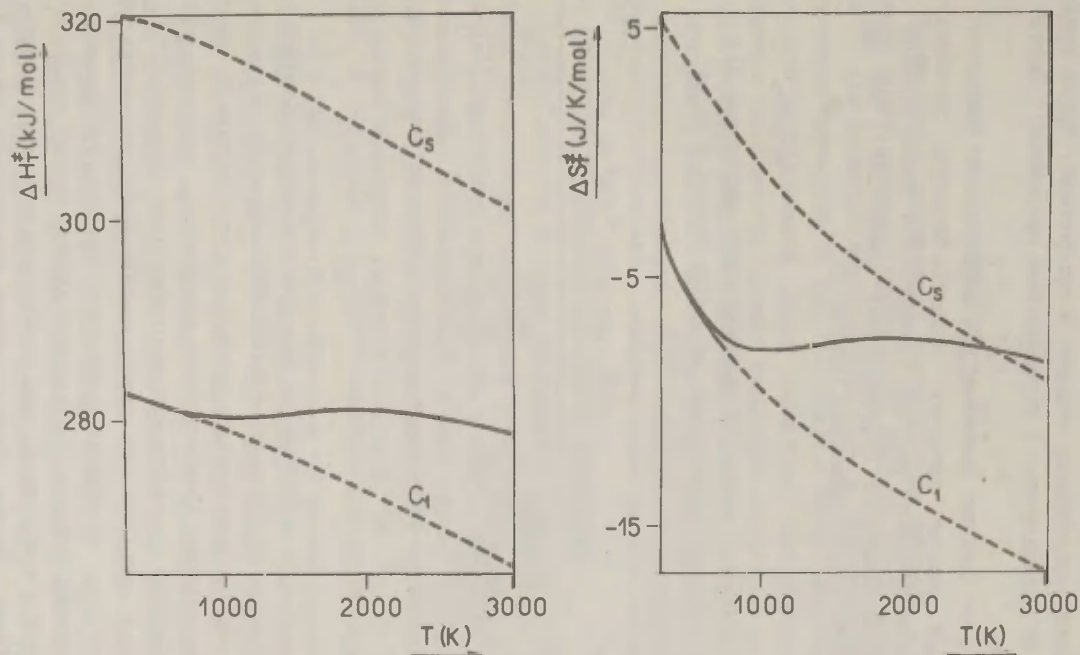


Рис. 4. Температурные зависимости  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  цис-транс-изомеризации  $N_2F_2$  для активированных комплексов  $C_5$  и  $C_1$  и для процесса активации в целом.

или большего числа разных активационных комплексов между данным комплексом реагирующих веществ и продуктами. Такое предположение не эквивалентно с классическим принципом<sup>51</sup> Кертин-Гамметта.

Хотя этот принцип высказан для кинетических процессов с изомерной смесью исходных веществ, которые преобразуются в разные продукты реакций (предполагая таким образом существование изомерных активационных комплексов), оно применимо только для парциальных процессов.

Таблица 2

Парциальные и суммарные активационные параметры для изомеризации циклогексана из формы кресла в форму ванны при 298°K

Процесс	$\Delta H_T^\ddagger$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_T^\ddagger$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Через АК* с симметрией $C_2$	26.36	25.02
Через АК* с симметрией $C_2$	26.78	28.62
Суммарный процесс	26.60	32.75

\* АК — активированный комплекс

Это довольно естественно, так как в принципе Кертин-Гамметта разные продукты реакции экспериментально различимы. Наконец, отметим возможность обобщения предполагаемой нами концепции изомерии активационных комплексов, например, путем рассмотрения последовательных переходных состояний<sup>31д</sup>.

Общеизвестно, что при низких температурах значительный вклад в значение константы скорости может дать туннельный эффект. Поэтому отметим последствия существования изомерии активированных комплексов, при вычислении поправки на туннельный эффект. Введем общую поправку туннельного эффекта<sup>49б</sup>.

$$\Gamma = \sum_{i=1}^n v_i \Gamma_i \quad (20)$$

для взвешивания парциальных коррекционных вкладов  $\Gamma_i$ . Поведение общей поправки туннельного эффекта также исследовалось<sup>49б</sup> для процесса изомеризации (5), а соответствующие результаты приведены на рис. 5. В этом случае парциальные коррекции на туннельный эффект снижаются, как обычно, при повышении температуры. Однако суммарная коррекция имеет не-обычное, парадоксальное повышение. Таким образом, этот пример прекрасно передает возможные результаты влияния изомерии активационных комплексов на суммарные кинетические процессы.

### 5.3. Образование мультимолекулярных кластеров

Особый интерес в свете приведенной здесь концепции об изомерии реакционных компонентов представляет одна область квантово-химических исследований, а именно изучение слабых межмолекулярных взаимодействий. В этом случае часто можно сталкиваться с изомерией мультимолекулярных кластеров (ММК). Подходящими примерами являются ММК из  $\text{H}_2$ <sup>52а, б, в, г</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>52е, ё</sup>,  $\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>52ж</sup> и др.<sup>52з-т</sup>.

Этот тип изомерии был обнаружен не только квантово-химическими методами, но и использованием простых эмпирических потенциалов, напр.<sup>44в, 52п-т</sup>. Часто можно предполагать близкую стабильность отдельных изомеров. Изменения в порядке стабильности изомеров (рис. 6) могут привести к существенным различиям в температурных зависимостях весовых факторов индивидуальных ММК<sup>49в</sup>. Понятно, что экспериментально доступны только суммарные эффективные значения характеристик ММК, и поэтому весьма желательно просто определить параметры полного термодинамического равновесия между изомерами.

Таким образом, необходимо теоретически исследовать ММК на уровне многоконфигурационных термодинамических функций. Благодаря основательным исследованиям Овицкого и др.<sup>52е</sup>, полу-

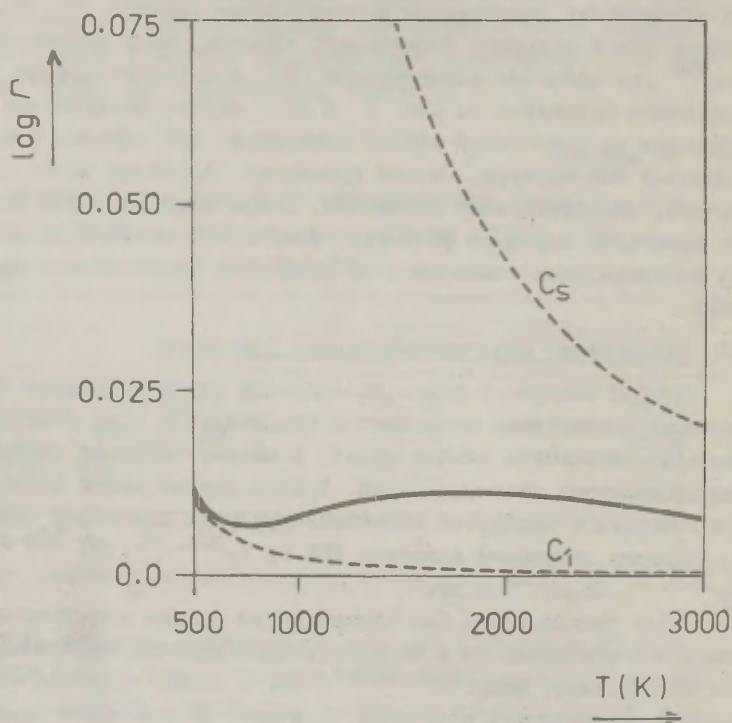


Рис. 5. Температурные зависимости поправок  $\Gamma$  на туннельный эффект для активированных комплексов  $C_S$  и  $C_I$  и процесса активации (----) цис-транс-изомеризации  $N_2F_2$  в целом (метод ПДП/2).

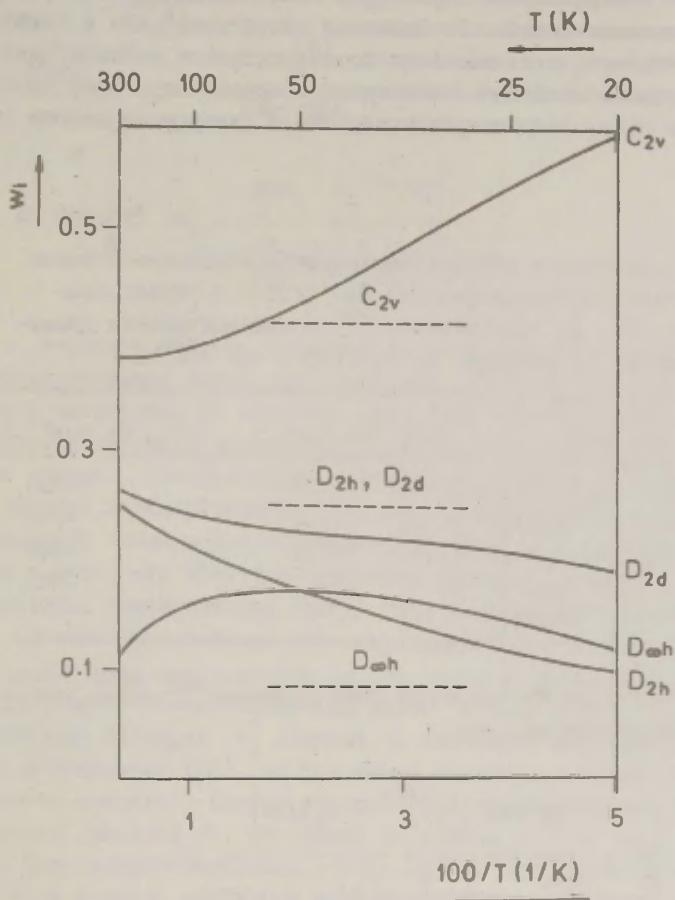


Рис. 6. Температурные зависимости весовых множителей для комплекса  $(H_2)_2$  с симметрией  $D_{2h}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $D_{2d}$  и  $C_{2v}$  (---- приближенные значения Иветта и Маргенау<sup>53</sup>).



цена ценная информация, например об изомерии  $(\text{H}_2\text{O})_4$ . Взаимосвязь<sup>49</sup> парциальных параметров трех (известных<sup>52</sup>) гетрамеров показана в табл. 3. Значения общей энтальпии и энтропии существенно отличаются от соответствующих величин для энергетически наиболее стабильного изомера (пирамида)<sup>52</sup>. Подобные результаты получены недавно и для других систем ММК<sup>54</sup>.

Таблица 3

Парциальные и общие теоретические термодинамические параметры тетрамеризации  $\text{H}_2\text{O}$  (г.ф.) в пирамидальном (P),  $S_4$  циклическом (C) и асимметрически циклическом (A) изомере  $(\text{H}_2\text{O})_4$  (г.ф.) при 400° K

Процесс	$\Delta H_T^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_T^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$4\text{H}_2\text{O}(\text{г.ф.}) \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_4(\text{г.ф., P})$	-77.4	-335
$4\text{H}_2\text{O}(\text{г.ф.}) \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_4(\text{г.ф., C})$	-73.0	-330
$4\text{H}_2\text{O}(\text{г.ф.}) \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_4(\text{г.ф., A})$	-59.8	-308
$4\text{H}_2\text{O}(\text{г.ф.}) \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_4(\text{г.ф., общий})$	-74.7	-324

Весовые множители могут быть выражены<sup>45</sup> через молекулярные параметры, как:

$$w_1 = \frac{q_1 \exp \left[ -(e_0^{(1)} - e_0)/kT \right]}{\sum_{j=1}^n q_j \exp \left[ -(e_0^{(j)} - e_0)/kT \right]} \quad (21)$$

где  $q_k$  -- статистическая сумма  $k$ -того изомера в наборе из  $n$  кластерных изомеров.

$$q_k = \sum_j \exp \left[ - \frac{e_j^{(k)} - e_0^{(k)}}{kT} \right] \quad (22)$$

Суммирование произведено через все собственные состояния изомера.  $e_0^{(k)}$  обозначает энергию этих собственных состояний, а  $e_0^{(k)}$  — энергия в основном состоянии (самое низкое значение в наборе  $e_0^{(k)}$  обозначено как  $e_0$ ). Иногда удобно работать в приближении простых стерических<sup>55</sup> или конфигурационных<sup>44в, 55б</sup> факторов:

$$w_1 = \frac{\exp \left[ -e_0^{(1)} / kT \right]}{\sum_{j=1}^m \exp \left[ -e_0^{(j)} / kT \right]}, \quad (23)$$

т.е. характеризовать отдельные изомеры только глубиной соответствующих локальных минимумов  $e_0^{(1)}$  на гиперповерхности потенциальной энергии. Нами были тщательно изучены<sup>56</sup> взаимосвязи между значениями  $w_1$  и  $w_1'$  для набора кластерных димеров. Температурные зависимости весовых факторов  $w_1'$  и простых конфигурационных факторов  $w_1$  систем в широком диапазоне температуры изображены на рис. 7. Эти результаты показывают, что хотя для некоторых систем  $w_1'$  может (при некоторых температурных зонах) быть хорошим приближением  $w_1$ , существуют и такие системы, для которых эта процедура не может быть использована ни при одной из температур. Например, такой системой является смесь  $\text{HF}-\text{ClF}$  (рис. 7г). Применимость факторов  $w_1$  зависит от взаимного сокращения членов в уравнении (21), но для этого невозможно какое-либо простое правило. Другим общепринятым предположением в этой области является то, что общие параметры  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  могут быть аппроксимированы такими же для некоторой "лучшей" (в этом смысле) единичной конфигурации. Для эффективной проверки этой гипотезы введены разности<sup>56</sup>  $\delta X_{T,E}$  и  $\delta X_{T,G}$

$$\delta X_{T,I} = \Delta X_T^0 - \Delta X_{T,Y}^0 \quad (X=H \text{ или } S; Y=E \text{ или } G) \quad (24)$$

где индексы E и G обозначают самые стабильные изомеры, соответственно, при нулевой температуре и при температуре T (отсутствие "лучшей" единичной конфигурации). Индексы со-

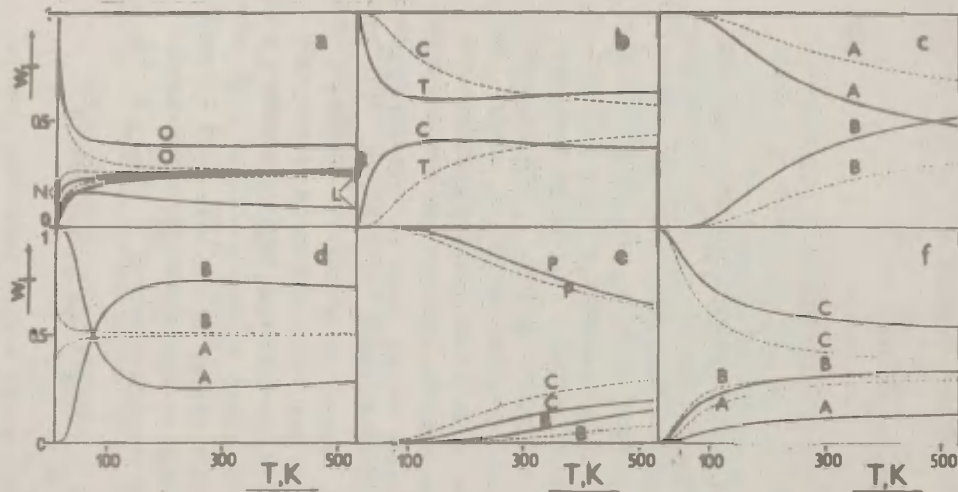


Рис. 7. Температурные зависимости весовых множителей  $w_1$  (---) и простых конфигурационных факторов  $w_1'$  (— · —), (а) – плоско-прямоугольный (R), линейный (L), плоско-ортогональный (O) и неплоскостно-ортогональный (N),  $(H_2O)_2$ ; (б) Транс-(Т) и цис(С)  $(HO)_2$ ; (с)  $HF.HCl$  (A) и  $HCl.HF$  (B); (д)  $HF.ClF$  (A) и  $ClF.HF$  (B); (е) Плоскостно-линейный (Р), сложенный (С), шахматный (В) активированные комплексы при автомеризации  $(H_2O)_2$ ; (ф) Адсорбция молекулы  $O_2$  в центре гексагональной структуры графита (А), у атома углерода (В) и в центре связи C-C (С).

ответствуют, таким образом, порядку стабильности потенциальной энергии и энергии Гиббса. Температурные зависимости функций  $\delta x_{T,E}$  и  $\delta x_{T,G}$  для систем, приведенных на рис. 7, даны на рис. 8. В предположении, что самой стабильной структурой в промежутке температуры от нуля до выбранного максимального значения является таковая с наимизшей потенциальной энергией, функции  $\delta x_{T,E}$  и  $\delta x_{T,G}$  будут существенно идентичными и непрерывными. Существование критической точки, в которой происходит изменение самой стабильной структуры на шкале функции Гиббса (рис. 7в, г) приводит, однако, не только к различному поведению функций  $\delta x_{T,E}$  и  $\delta x_{T,G}$ , но также к точкам разрыва в функции  $\delta x_{T,G}$ .

Если рассматривать проблему только в пределах существования единичной "лучшей" структуры, то следует, вместо наиболее стабильной структуры по потенциальной энергии, выбрать структуру, которая наиболее стабильна в шкале энергии Гиббса (это в случае различия в этих структурах, естественно). Тем не менее, результаты, приведенные на рисунках 8а-г, ясно показывают, что хотя бы при некоторых температурах ошибка в  $\delta x_{T,E}$  достигает такой величины, что замена суммарного значения частичными значениями, соответствующими любой из двух "лучших" индивидуальных структур, становится невозможной. Интересно отметить, что функция  $\delta x_{T,T}$  не обязательно увеличивается при повышении температуры (напр. рис. 8а). Изменение в последовательности относительной стабильности является важной особенностью набора изомерных соединений. Недавно, в результате теоретических исследований, были получены<sup>57</sup> данные такого рода, касающиеся системы  $(CO_2)_2$ . Неэмпирические расчеты, проведенные Бригготом и др.<sup>52и</sup>, доказали существование двух локальных минимумов (соответствующие параллельной (Р) и Т-образной формам) на гиперповерхности потенциальной энергии  $(CO_2)_2$ . Там же приведены значения гармонических частот межмолекулярных нормальных колебаний.

Эта информация<sup>52и</sup> позволила сконструировать<sup>57</sup> весовые факторы  $w_1$  согласно уравнению (2I) (рис. 9). Несмотря на то, что при самых низких температурах полностью доминирует структура Р, относительно незначительное повышение темпера-

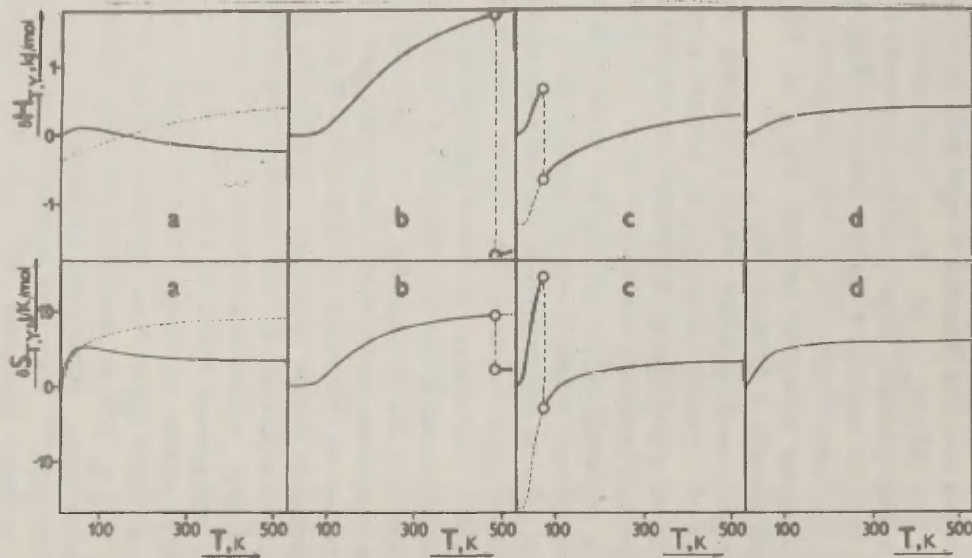


Рис. 8. Температурные зависимости функций  $\Delta H_{T,G}$ ,  $\Delta S_{T,G}$  (—) и  $\Delta H_{T,E}$ ,  $\Delta S_{T,E}$  (---) для образования некоторых кластеров (а)  $(\text{NO})_2$ ; (б)  $\text{HF-HCl}$ ; (с)  $\text{HF-ClF}$ ; (д) сорбция  $\text{O}_2$  на графите (ср. рис. 7б-д,ф).

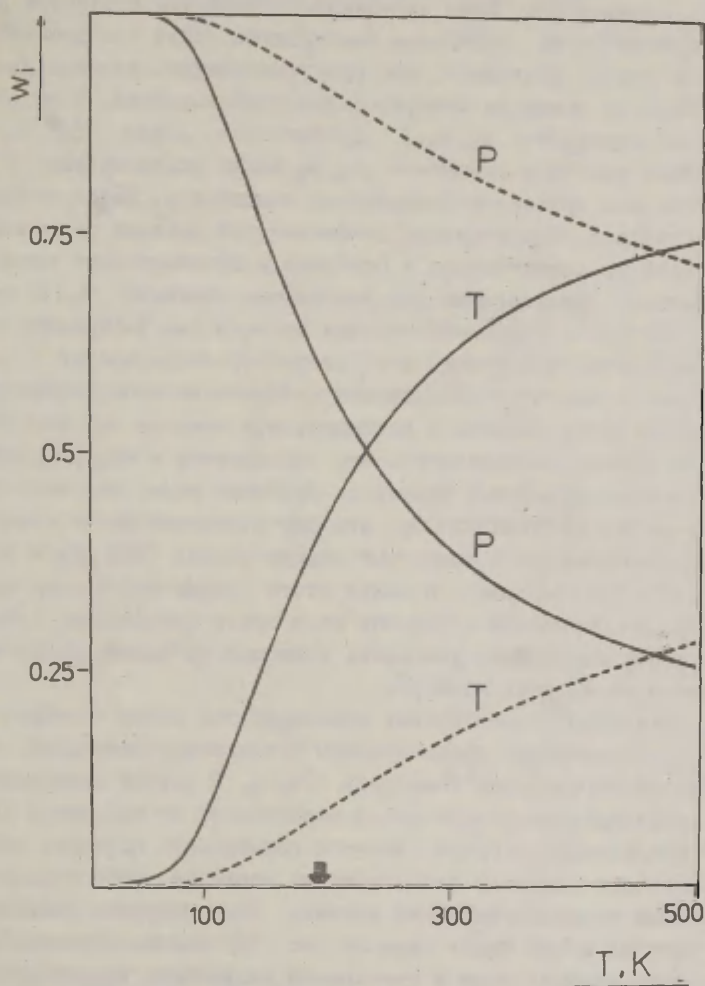


Рис. 9. Температурные зависимости весовых множителей  $w_i$  и простых конфигурационных факторов  $w_i$  (---) параллельной (P) и T форм  $(\text{CO}_2)_2$ . Стрелкой обозначается нормальная температура сублимации  $\text{CO}_2$ .



туры вызывает, во-первых, явное сближение относительных стабильностей до температуры около 230К, когда равновесная смесь эквимолярна. Выше названной температуры структура Т становится более стабильным компонентом, хотя его весовой фактор растет медленнее, чем при температуре, которая ниже температуры инверсии относительных стабильностей. В то время, как отношение  $w_P/w_T=3$  достигается около 150° К, подобное значение отношения  $w_T/w_P$  можно получить лишь в самом высоком пределе исследованных температур. Такая необычная инверсия относительных стабильностей вызвана различными вкладами во вращательную и особенно в колебательную суммы состояний, используемых для вычисления значений  $w_i$ . К примеру тот факт, что колебательные частоты для Т-образной формы находятся существенно ниже соответствующих частот для Р-формы, приводит к возможности компенсации неблагоприятной разности для Т-изомера в потенциальной энергии при относительно низких температурах. Это наблюдается и в случае простых конфигурационных факторов. Особенно важно то, что при температуре сублимации CO<sub>2</sub>, эти две изомерные формы существуют одновременно в сравнимых концентрациях (59% для Р-формы и 41% для Т-формы). В свете этого вывода при постановке любого эксперимента в газовой фазе около температуры сублимации CO<sub>2</sub> необходимо учитывать возможность одновременного существования двух изомеров.

Изучение<sup>57</sup> относительных стабильностей обоих изомеров (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> совершалось предсказанием стандартных энтальпий и энтропий образования комплекса (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. В случае изомерных многомолекулярных кластеров, в зависимости от выбранной экспериментальной методики, имеется возможность получить либо парциальные значения для отдельных изомеров, либо суммарные значения термодинамических величин. Температурные зависимости величин обоих типов даны на рис. 10. Взаимоотношения между этими парциальными и суммарными величинами хорошо дополняют полученные ранее результаты<sup>44b, 45b, 49b, 55b</sup> по эффектам изомерии на термодинамику формирования молекулярных комплексов.

В начале рассматриваемого интервала температуры суммар-

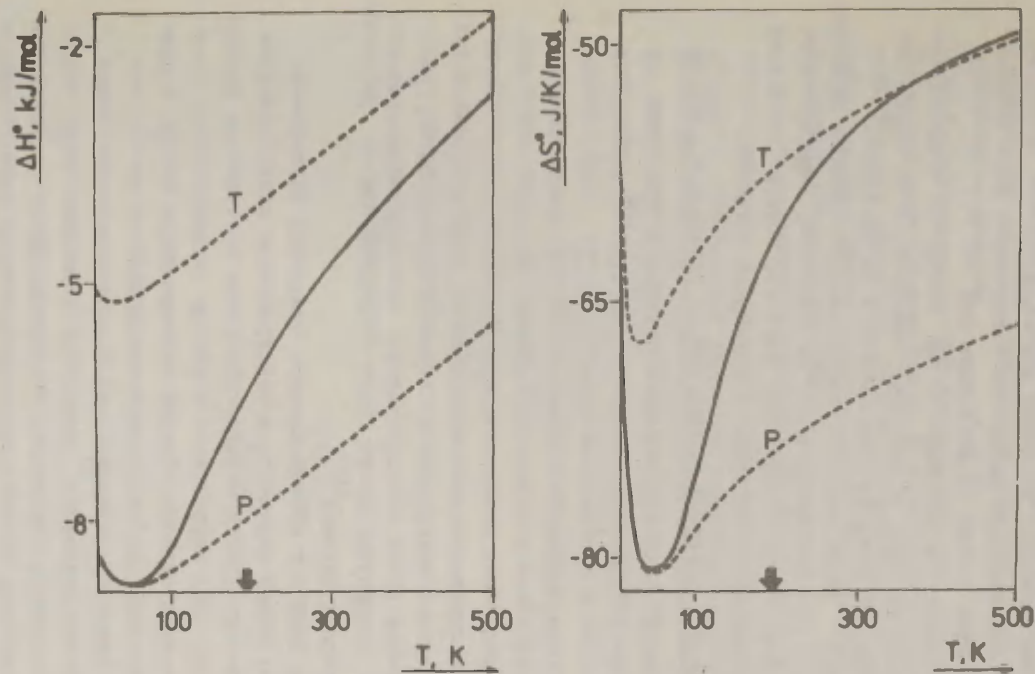


Рис. 10. Температурные зависимости изменений стандартной энтальпии  $\Delta H^\circ$  и энтропии  $\Delta S^\circ$  для парциальной (P или T - см. рис. 9) и общей (---) димеризации  $CO_2$ . Стрелкой обозначается нормальная температура сублимации  $CO_2$ .

ные величины близки к температурам изомера Р, а в конце они приближаются к величинам, характерным для структуры Т. Такой результат довольно неожидан для энтропийного члена, но обусловлен значительной разностью в значениях двух парциальных энтропий (около 17 Дж/К.моль при 500°К).

При температуре инверсии  $\Delta H_T^0$  равняется арифметическому среднему от двух парциальных значений, в то время как для энтропии это среднее увеличивается на множитель. Значение  $\Delta S_T^0$  равно простой арифметической средней парциальных значений при температуре 140°К. Очевидно, не существует единого набора любых парциальных величин, которые позволили бы удовлетворительно определить суммарные величины.

#### 5.4. Приложения в случае гетерогенного катализа и сорбции

Кластерный подход к изучению взаимодействия газов с поверхностью твердых веществ свидетельствует<sup>58</sup> о том, что каталитические и сорбционные процессы могут реализоваться не только через один, но и через целый ряд различных комплексов адсорбата и твердого адсорбента. Важность учета изомерии адсорбционных комплексов при сравнении теоретических выводов с экспериментально наблюдаемыми результатами, а также при детальной интерпретации и понимании последних, увеличивается также из-за обстоятельства, что индивидуальные изомерные структуры могут быть экспериментально различимы только в редких случаях<sup>60</sup>.

Можно прийти к общему выводу, что любой экспериментально полученный параметр, характеризующий взаимодействие, является результатом вкладов отдельных релевантных изомерных структур. Для корректного перехода от парциальных величин, полученных главным образом теоретическим путем, к суммарным величинам, наблюдаемым в эксперименте, необходимо применять метод взвешивания, как и в рассмотренных ранее случаях. Можно различать<sup>59</sup> несколько различных типов изомерии адсорбционного комплекса. Во-первых, может существовать тип изомерии, где формирование определенного адсорбционного комплекса не влияет на число свободных мест для адсорбционных комплексов другого типа. В качестве такого случая можно

представить взаимодействие через большое число разных жестких кластеров, соответствующих разным центрам адсорбции на поверхности и только один адсорбционный комплекс образуется в каждом кластере<sup>58a</sup>. Предложено назвать такой тип изомерии центробусовленным.

Другой, теоретически часто опознанный тип называется адсорбат-обусловленной изомерией. В этом случае изомерия вызвана возможностью различных ориентаций молекулы на адсорбционном центре и/или существенным различием в структурных изменениях адсорбированной молекулы.

С точки зрения взвешивания кажется, что эти два случая разные, так как в последнем случае явно предположена независимость образования изомерных комплексов (образование определенного адсорбционного комплекса уменьшает число возможных центров для других типов комплексов). Более того, часто могут существовать и различные комбинации изомерии обоих типов<sup>58a, б</sup>.

Можно показать<sup>59</sup>, что если ограничиваться только относительно узким диапазоном (применим закон Генри), процедуры взвешивания в обоих названных случаях являются формально идентичными. Сами весовые соотношения даны уравнениями (I3) и (I4), но весовой фактор  $w_1$  используется теперь в модифицированном виде:

$$w_1 = \frac{s_1 q_1'}{\sum_{j=1}^n s_j q_j'} \quad (25)$$

где  $q_k'$  -- колебательная статистическая сумма  $k$ -того адсорбционного комплекса (энергия отсчитана от уровня диссоциированного комплекса);

$s_k$  -- стерические факторы, учитывающие плотность адсорбционных центров на поверхности.

Понятно, что минимальная информация для проведения удовлетворительного взвешивания должна содержать не только глубины и геометрические параметры локальных минимумов, но и меж-

системные колебательные (гармонические) частоты и геометрии самой поверхности. Подходящим примером является (физическое) взаимодействие  $O_2$  с графитом<sup>59a</sup>. Поверхность графита была смоделирована атомами углерода типичной гексагональной решетки. Были использованы 3 типа моделей поверхности, состоящие из I2, I3 и I6 атомов углерода, соответственно (рис. II). Эти модели были выбраны, главным образом, для изучения трех критических адсорбционных центров на поверхности графита. Для каждого критического адсорбционного центра в каждой изученной модели поверхности обнаружена единственная ориентация компонентов адсорбционного комплекса, соответствующая минимальной энергии взаимодействия. Это т.н. трехкратная CENTROУБУСЛОВЛЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ. С помощью этих трех структур показана возможность зависимости связи между парциальными и суммарными термодинамическими параметрами в рамках концепции об идеально локализованных адсорбционных комплексах.

Весовые факторы для трех рассматриваемых изомерных структур (A, B, C) были определены в широком температурном интервале (рис. 7e). Хотя структура C является самой стабильной из этих изомерных адсорбционных комплексов, она является доминирующей структурой только при низких температурах. Уже при температуре около  $210^0$  К весовые факторы всех трех структур имеют одинаковый порядок, а в условиях равновесия только половина адсорбционных комплексов принадлежит к типу C и большинство остальных комплексов соответствует структуре B.

Изменения, связанные с переходом от парциальной к суммарной стандартной энтальпии и энтропии, изображены на рис. I2. Существуют также и разности между парциальными и суммарными величинами в пределах всех исследованных температур. Для энтальпии разность между парциальным значением, соответствующим структуре C, и суммарным значением незначительна при низких температурах, но увеличивается с повышением температуры. Эта разность, однако, существенна для энтропии во всем интервале температуры и превышает 5 Дж/моль, начиная с температуры около  $110^0$  К. При не слишком низких

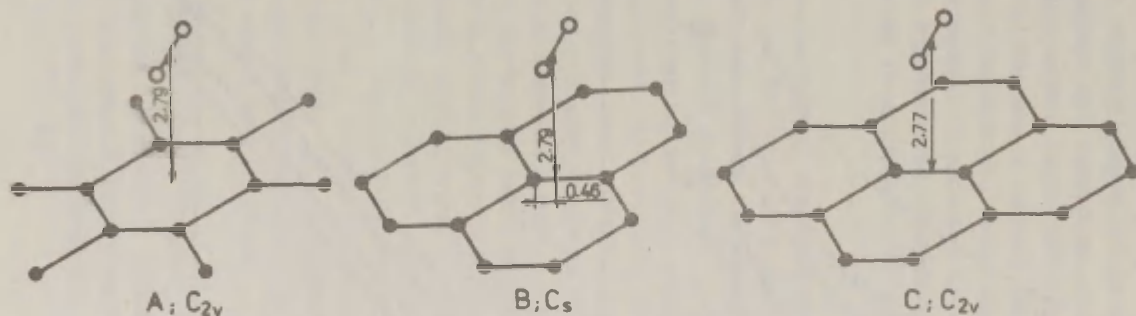


Рис. II. Оптимальные структуры модельных адсорбционных комплексов для физической адсорбции  $O_2$  на графите (структурные данные в  $10^{-10}$  м).



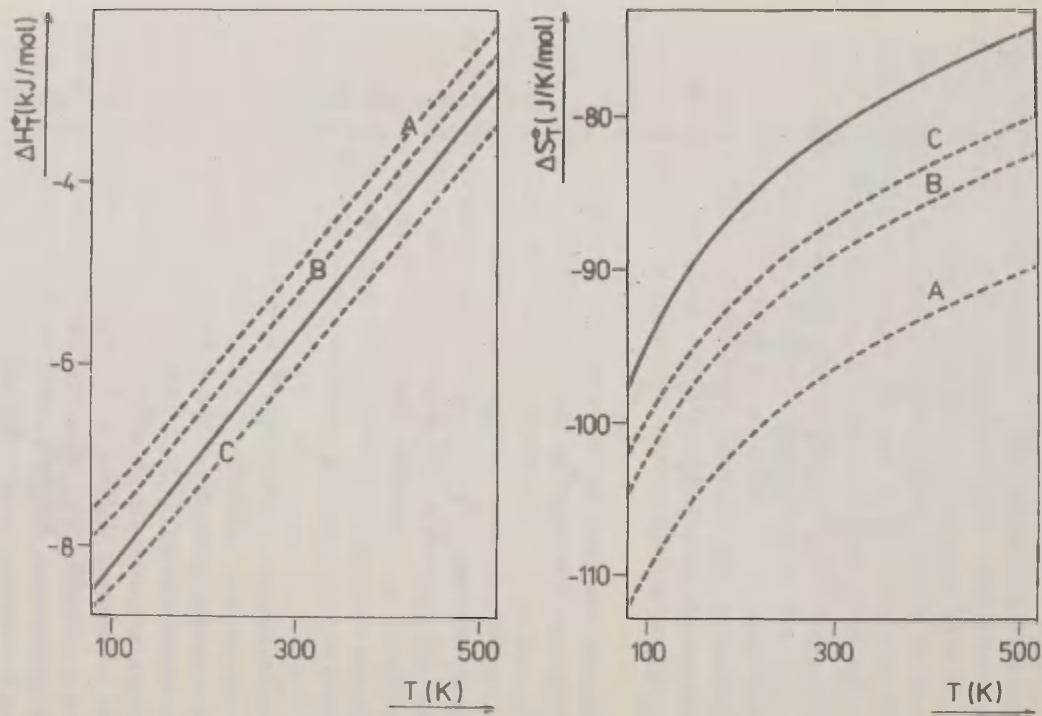


Рис. 12. Температурные зависимости составляющих парциальной (—) стандартной энтальпии и энтропии; обуславливающие комплексы А, В и С (рис. II) и общие значения  $H_T^O$  и

температурах влияние изомерии адсорбционных комплексов на составляющий свободной энергии  $T\Delta S_T^0$  примерно на один порядок больше, чем на член  $\Delta H_T^0$ .

Если рассматривать качественные характеристики на рис. 12 не только как частный пример-сравнения теоретических и экспериментальных данных для адсорбции молекул кислорода на графите, а как общую модель взаимодействия (либо физического, либо химического) газовой и твердой фаз с участием изомерных адсорбционных комплексов, можно сделать вывод, что хотя бы для некоторых процессов изомерия может привести к ощутимым эффектам при сравнении экспериментальных и теоретических термодинамических параметров  $\Delta H_T^0$ ,  $\Delta S_T^0$  и  $\Delta G_T^0$ .

### 5.5. Обратная задача

До сих пор мы рассматривали возможности использования процедуры взвешивания для перехода от парциальных реакционных параметров к суммарным. Однако эту схему можно рекомендовать и для решения обратной проблемы<sup>44б</sup> -- т.е. для определения величин парциальных параметров, исходя из суммарных (экспериментальных) величин. Особенно это относится к парциальным значениям энтальпии (для процессов равновесия и скорости). Эта обратная проблема является обобщением анализа третьего закона термодинамики в случае изомерии компонентов реакции. При этом необходимо иметь значения молекулярных постоянных для вычисления статистических сумм или по экспериментальным данным (исследование<sup>61</sup> изомеров  $N_2F_2$ ) или исходя из теоретических расчетов (см. исследование<sup>52г</sup>, д изомерных систем  $(NO)_2$ ). Особенно перспективным является применение обратной схемы с такими квантовохимическими методами, которые не гарантируют удовлетворяющие энергетические данные, однако, дают молекулярные постоянные с точностью, необходимой для вычисления энтропии.

## 6. ПРИМЕНИМОСТЬ НЕЧИСЛЕННЫХ СХЕМ

Несмотря на огромные достижения в области вычислительной техники и в квантовой химии, еще имеются определенные пределы при количественном решении проблемы изомерии реакции-

онных компонентов. Методы нумерации изомеров<sup>62</sup> являются ценным дополнительным средством. Они основаны на теореме Полия<sup>63</sup>, которая является краеугольным камнем не только теории графов, а и математики в целом.

Порядок числа стационарных точек на данной гиперповерхности можно *a priori* определить нумерацией изомеров как на базе теории графов, так и исходя из итерационных схем (для обзора, см. <sup>64</sup>, <sup>65</sup>). Более того, недавние успехи в области этих нечисленных схем позволяют учитывать гибкость молекул<sup>65</sup>. Однако следует отметить, что такая нумерация не позволяет различить индивидуальные структуры, соответствующие минимумам, переходным состояниям и т.д. Работы Кривошея и сотр.<sup>66</sup>, принадлежащие к области алгебраической химии, представляют собой еще один обещающий подход для изучения потенциальных поверхностей. В этом топологическом подходе многомерная гиперповерхность представлена графом. В таком представлении игнорируются все дифференциальные свойства гиперповерхностей и исследуется только его топология<sup>67</sup>.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изомерия реакционных компонентов является одной из основных особенностей химических процессов, в частности, в органической химии. Эта изомерия корректно доказана пока только в нескольких теоретических исследованиях. Это, несомненно, обусловлено тем фактом, что квантовая химия еще занимается главным образом только относительно малыми системами, где такая изомерия не предполагается и изучается только единственная структура. Поэтому желательны успехи в разработке математических методов полной локализации стационарных точек на гиперповерхностях и повышение точности описания движений в индивидуальных структурах, а также коллективного движения взаимосвязанных изомеров.

Автор выражает свою благодарность проф. доктору Ивару Уги за его заинтересованность в данной работе и за полезные замечания. Автор также благодарит Академию Наук ЧССР за постоянную поддержку и помощь.

## Литература

1. H.A.M. Snelders, Chem. Weekbl., 60, 217 (1964).
2. Aristoteles, "Metaphysik", Aus dem Griechischen Übersetzt von F. Bassange, Aufgau-Verlag, Berlin, 1960, paragraph 985<sup>b</sup>.
3. В.Б. Касинов. "Биологическая изомерия", "Наука", Л., 1973.
4. С.М. Поликанов. "Изомерия формы атомных ядер", Атомиздат. М., 1977, 198 с.
5. J.J. Berzelius, Ann. Phys. Chem., 19 (der ganzen Folge 25, ), 305 (1830).
6. а) G.W. Wheland, "Advanced Organic Chemistry", 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1960; б) K. Mislow, "Introduction to Stereochemistry", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966; в) D. H. Rouvray, Chem. Soc. Rev., 2, 355 (1974).
7. а) J. Gažo, Pure Appl. Chem., 38, 279 (1974); б) K. Mislow, Acc. Chem. Res., 2, 26 (1976).
8. а) I. W. D. Hackh, Chem. News, 121, 85 (1920), Chem. Abstr., 14, 3405 (1920); б) A. C. Lunn, J.K. Senior, J. Phys. Chem., 33, 1027 (1929); в) F. P. A. Tellegen, Chem. Weekbl., 32, 3, 40 (1935), Chem. Abstr., 29, 3295<sup>7</sup> 3295<sup>8</sup> (1935); г) M. Bargalló, Ciencia (Mex.), 10, 257 (1950), Chem. Abstr., 45, 78331 (1951); д) R.L. Bent, J. Chem. Educ., 30, 220, 328 (1953); е) J. J. Jennen, Ind. Chim. Belge, 12, 1051 (1954), 20, 1067 (1955); ё) W.K. Noyce, J. Chem. Educ., 38, 23 (1961).
9. а) G. Ege, Naturwissenschaften, 58, 247 (1971); б) I. Ugi, P. Gillespie, C. Gillespie, Trans. N.Y. Acad. Sci., 34, 416 (1972); в) E. Ruch, Theor. Chim. Acta, 11, 183 (1968); г) E. Ruch, W. Hässelbarth, B. Richter, ibid., 12, 288 (1970); д) W. Hässelbarth, E. Ruch, ibid., 29, 259 (1973); е) K. Mislow, Bull. Soc. Chim. Belg., 86, 595 (1977).
10. J. Dugundji, P. Gillespie, D. Marquarding, I. Ugi, F. Ramirez, A.T. Balaban, Ed., "Chemical Applications of Graph Theory", Academic Press, London, 1976.

11. а) J. W. Melver, Jr., A. Komornicki, J. Am. Chem. Soc., 94, 2625 (1972); б) O. Ermer, Structure and Bonding, 27, 161 (1976); в) J. N. Murrell, *ibid.*, 32, 93 (1977); г) P. G. Mezey, Progr. Theor. Org. Chem., 2, 127 (1977).
12. а) J. G. Nourse, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 97, 4571 (1975); б) J. W. Essam, J. W. Kennedy, M. Gordon, P. Whittle, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 73, 1289 (1977), ссылки там же, в) D. Poppinger, L. Radom, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 99, 7806 (1977); р) C. W. Jefford, J. Marede, J.-C. Perlberger, U. Burger, *ibid.*, 101, 1370 (1979).
13. A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim., 12, 875 (1967).
14. а) J. S. Wright, Can. J. Chem., 51, 139 (1973); б) E. R. Talaty, A. K. Schwartz, G. Simons, J. Am. Chem. Soc., 97, 972 (1975); в) P. G. Burton, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 11, 207 (1977); р) G. Karlström, S. Engström, B. Jönsson, Chem. Phys. Lett., 57, 390 (1978), ссылки там же.
15. Z. Slanina, "Theoretical Aspects of the Phenomenon of Chemical Isomerism", Academia, Prague 1981, (на чешском языке), ссылки там же.
16. а) M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys., 4. Folge, 84 (der ganzen Reihe 389), 457 (1927); б) M. Born, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., No 6, (1951); в) M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford University Press, London, 1954, p. 406; г) I. Özkan, L. Goodman, Chem. Rev., 79, 275 (1979).
17. а) E. L. Muetterties, Inorg. Chem., 4, 769 (1965); б) И. Б. Версукер. "Структура и свойства координационных соединений", "Химия", Л., 1971, с. 192.
18. а) E. E. von Doering, W. R. Roth, Angew. Chem., 75, 27 (1963); б) F. A. Cotton, Acc. Chem. Res., 1, 237 (1968); в) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, Acc. Chem. Res., 4, 288 (1971); г) O. Bastiansen, K. Kveseth, H. Møllendal, Top. Curr. Chem., 81, 99 (1979); д) G. O. Sørensen, *ibid.*, 82, 97 (1979).

19. а) A. D. Liehr, J. Phys. Chem., 67, 471 (1963); б) S.H. Bauer in D. Henderson, Ed., "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Vol. IV, Academic Press, New York, 1970, p. 7.
20. а) K. Mislow, P. Bickart, Isr. J. Chem., 15, 1 (1976/77); б) E.L. Eliel, *ibid.*, 15, 7 (1976/77).
21. а) R. G. Woolley, Advan. Phys., 25, 27 (1976); б) R.G. Woolley, Chem. Phys. Lett., 44, 73 (1976); в) R.G. Woolley, B.T. Sutcliffe, *ibid.*, 45, 393 (1977); г) R. G. Woolley, Int. J. Quantum Chem., 12, Suppl. 1, 307 (1977); д) H. Essén, *ibid.*, 12, 721 (1977); е) R. G. Woolley, J. Am. Chem. Soc., 100, 1073 (1978); ё) R.G. Woolley, Chem. Phys. Lett., 55, 443 (1978).
22. а) S. Aronowitz, Int. J. Quantum Chem., 14, 253 (1978); б) E.B. Wilson, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 13, 5 (1979).
23. а) R.F. W. Bader, R. A. Gangi in R. N. Dixon, C. Thomson, Eds., "Theoretical Chemistry, Specialist Periodical Reports", Vol. 2, The Chemical Society, London, 1975; б) A. Devaquet, Fortschr. Chem. Forsch., 54, 1 (1975); в) E. E. Nikitin, L. Zúlicka, "Selected Topics of the Theory of Chemical Elementary Processes", Springer-Verlag, Berlin, 1978.
24. а) C. J. H. Schutte, Structure and Bonding, 9, 213 (1971); б) M. Kanakavel, J. Chandrasekhar, S. Subramanian, S. Singh, Theor. Chim. Acta, 43, 185 (1976), ссылки там же.
25. а) P. Pulay, Mol. Phys., 17, 197 (1969), 18, 473 (1970), 21, 329 (1971); б) J. W. McIver, Jr., A. Komornicki, Chem. Phys. Lett., 10, 303 (1971).
26. P. Pulay in H. F. Schaefer, III, Eds. "Applications of Electronic Structure Theory", Plenum Press, New York, 1977.
27. а) S. Kato, K. Morokuma, Chem. Phys. Lett., 65, 19 (1979); б) J. D. Goddard, N. C. Handy, H. F. Schaefer, III, J. Chem. Phys., 71, 1525 (1979), R. N. Camp, H. F. King, J. W. McIver, Jr., D. Mullally, J. Chem. Phys., 79, 1088 (1983), D. J. Fox, Y. Osamura, M. R. Hoffmann, J.F.



- Gaw, G. Fitzgerald, Y. Yamaguchi, H.P. Schaefer, III, Chem. Phys. Lett., 102, 17 (1983); в) J. A. Pople, R. Kriehnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. Symp., 13, 225(1979); г) K. Yamashita, A. Tachibana, T. Yamabe, K. Fukui, Chem. Phys. Lett., 69, 413 (1980); д) B. B. Brooke, W.D. Leidig, P. Saxe, J. D. Goddard, Y. Yamaguchi, H. P. Schaefer, III, J. Chem. Phys., 72, 4652 (1980); е) R. Kriahnan, H. B. Schlegel, J. A. Pople, J. Chem. Phys., 72, 4654 (1980).
28. а) B. B. Wilson, J. C. Decius, P. G. Croes, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York, 1955;  
б) М.А. Кляшевич, Докл. АН СССР, 28, 605 (1940).
29. J. Drowart, R. P. Burns, G. De Maria, M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 31, 1131 (1959).
30. Z. Slanina, R. Zahradnik, J. Phys. Chem., 81, 2252(1977).
31. а) R. Daudel, "Quantum Theory of Chemical Reactivity", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1973;  
б) С. Беран, П. Чарский, П. Гобза, И. Панцира, Р. Полак, З. Сланина, Р. Заградник. Усп. хим., 47, 1905 (1978).  
в) Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурянц, И.А. Абронин. "Прикладная квантовая химия", "Химия", М., 1979.
- г) R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, A. Veillard, Eds., "Quantum Theory of Chemical Reactions", Vol. 1, D.Reidel, Dordrecht, 1980; д) K. Jug, Theor. Chim. Acta, 54, 263 (1980).
32. E. Clementi, Bull. Soc. Chim. Belg., 89, 969 (1976).
33. а) Z. Slanina, P. Berák, R. Zahradnik, Collect. Czech. Chem. Commun., 42, 1 (1977); б) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc., 99, 7822 (1977).
34. S. G. Frankiss, J. H. S. Green in M. L. McGlashan, Ed., "Chemical Thermodynamics, A Specialist Periodical Report", The Chemical Society, London, 1973.
35. а) W. H. Rodebush, Chem. Rev., 9, 319 (1931); б) L. S. Kassel, ibid., 18, 277 (1936); в) B. Wilson, Jr., ibid., 27, 17 (1940);

- г) И.Н. Годнев. "Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным". Гостехиздат, М., 1956.
- д) H. W. Woolley, J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 105 (1956).
36. а) H. Byring, J. Chem. Phys., 3, 107 (1935); б) M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 31, 875 (1935).
37. а) D.G. Truhlar, A. Kuppermann, Chem. Phys. Lett., 9, 269 (1971); б) M. Baer, U. Halavet, A. Peraky, J. Chem. Phys., 61, 5122 (1974); в) D. G. Truhlar, J. A. Merrick, J. F. Duff, J. Am. Chem. Soc., 98, 6771 (1976); г) H. Essén, G. D. Billing, M. Baer, Chem. Phys., 17, 443 (1976); д) W. H. Miller, Acc. Chem. Res., 9, 306 (1976); е) J. B. L. Connor, W. Jakubetz, A. Laganá, J. Phys. Chem., 83, 73 (1979); ё) D. G. Truhlar, ibid., 83, 188 (1979).
38. а) Z. Slanina, Radiochem. Radioanal. Lett., 22, 291 (1975); б) Z. Slanina, Advan. Quantum Chem., 13, 89 (1981).
39. а) K. Denbigh, "The Principles of Chemical Equilibrium," The University Press, Cambridge, 1961, p. 112; б) J. S. Rowlinson, "The Perfect Gas", Pergamon Press, Oxford, 1963, p. 77.
40. а) J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Woolley, P. G. Brickwedde, J. Chem. Phys., 14, 67 (1946); б) C. W. Beckett, K. S. Pitzer, R. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 69, 2488 (1947); в) J. P. McCullough, H. L. Pinke, W. N. Hubbard, W. D. Good, R. B. Pennington, J. F. Meeserly, G. Weddington, ibid., 76, 2661 (1954); г) J. Lielmeze, A. Bondi, Chem. Eng. Sci., 20, 706 (1965); д) D. W. Scott, G. A. Crowder, J. Chem. Phys., 46, 1054 (1967); е) F. Heatley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 68, 2097 (1972); ё) S. G. Frankiss, ibid., 70, 1516 (1974); ж) D. A. G. Compton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1307 (1977).
41. а) В.М. Волькенштейн. "Конформационная статистика полимерных цепей". АН СССР, М., 1959.
- б) P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Wiley-Interscience, New York, 1969.

42. a) W. C. Herndon, J. Feuer, L. H. Hall, *Theor. Chim. Acta*, 11, 178 (1968); 6) P. K. Pearsen, H. F. Schaefer, III, J. H. Richardson, L. H. Stephenson, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6778 (1974); b) J. A. Pople, Tetrahedron, 30, 1605 (1974); r) G. Pavini, C. Rubino, R. Todeschini, *J. Mol. Struct.*, 41, 305 (1977); d) W. J. Hehre in H. F. Schaefer, III, Ed., "Applications of Electronic Structure Theory", Plenum Press, New York, 1977; e) H. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates, F. Bernardi, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 70, 1 (1977); 6) W. J. Bouma, D. Poppingo, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6443 (1977); z) W. D. Laidig, H. F. Schaefer, III, *ibid.*, 100, 5972 (1978); 8) W. J. Bouma, L. Radom, *Aust. J. Chem.*, 31, 1649 (1978); H) J. Zielinski, R. Rein, *Int. J. Quantum Chem.*, 14, 851 (1978); 2) J. B. Moffat, *J. Mol. Struct.*, 52, 275 (1979); H) S. Green, E. Herbst, *Astrophys. J.*, 229, 121 (1979); 2) D. A. Dougherty, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1401 (1979); W) M. Kaush, P. R. von Sehloyer, *J. Comput. Chem.*, 1, 94 (1980); H) L. F. Redmon, G. B. Parvis, III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 72, 986 (1980); 0) K. B. Lipkowitz, R. M. Larter, D. B. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 85 (1980).
43. a) H. A. Scheraga, *Chem. Rev.*, 71, 195 (1971); 6) P. H. Lewis, F. A. Momany, H. A. Scheraga, *Isr. J. Chem.*, 11, 121 (1973); b) N. Go, H. A. Scheraga, *Macromolecules*, 6, 525 (1973); r) W. L. Allinger, M. J. Hickey, J. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2741 (1976); d) D. H. J. White, C. Morrow, *Tetrahedron Lett.*, 3385 (1977); e) S. R. Niketic, K. Rasmussen, "The Consistent Force Field, A Documentation," Springer-Verlag, Berlin, 1977; 6) H. C. Hald, K. Rasmussen, *Acta Chem. Scand. A.*, 32, 879 (1978); z) D. A. Dougherty, P. M. Mott, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron*, 34, 1301 (1978); 8) L. G. Dunfield, A. W. Burgess, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 82, 2609 (1978); H) D. H. J. White, C. Morrow, *Comput. Chem.*, 1, 33 (1979); 2) G. A. Jeffrey, R. Tayler, *J. Comput. Chem.*, 1, 99 (1980).

44. a) L.E. Orgel, R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 79, 4839 (1957); ó) Z. Slanina, Collect. Czech. Chem. Commun., 40, 1997 (1975); B) M. R. Hoare, Advan. Chem. Phys., 40, 49 (1979).
45. a) N. Gö, H.A. Scheraga, J. Chem. Phys., 51, 4751 (1969); ó) Z. Slanina, Int. J. Quantum Chem., 16, 79 (1979); B) R. H. Davies, D. A. Smith, D. J. McNeillie, T. R. Morris, Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp., 6, 203 (1979).
46. a) C. H. De Puy, V. M. Bierbaum, L. A. Flippin, J. J. Grabowski, G. K. King, R. J. Schmitt, J. Am. Chem. Soc., 101, 6443 (1979); ó) Z. Slanina, Z. R. Grabowski, Collect. Czech. Chem. Commun., 44, 3441 (1979); B) J. S. Chang, A. C. Baldwin, D. M. Golden, J. Chem. Phys., 71, 2021 (1979).
47. a) Z. Slanina, J. Schlanger, R. Zahradnik, Collect. Czech. Commun., 41, 1864 (1976); ó) B. Colburn, F. A. Johnson, C. Haney, J. Chem. Phys., 43, 4526 (1965).
48. a) M. S. Gordon, H. Fischer, J. Am. Chem. Soc., 90, 2471 (1968); ó) J. M. Howell, L. J. Kirschenbaum, *ibid.*, 98, 877 (1976); B) Z. Slanina, Chem. Phys. Lett., 50, 418 (1977); F) G. Favini, R. Todeschini, J. Mol. Struc., 50, 191 (1978); Д) A. Komornicki, J. W. McIver, Jr., J. Am. Chem. Soc., 95, 4512 (1973); e) W. J. Hehre, *ibid.*, 96, 5207 (1974); ě) W. W. Schoeller, *ibid.*, 97, 1978 (1975); ж) L. Valko, P. Kovařik, J. Phys. Chem., 80, 19 (1976); з) R. Seeger, R. Krishnan, J. A. Pople, P. R. von Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 99, 7103, (1977); и) R. Cimbriglia, M. Persico, J. Tomasi, Theor. Chim. Acta, 49, 13 (1978); й) W. J. Bouma, M. A. Vincent, L. Radom, Int. J. Quantum Chem., 14, 767 (1978); к) В.В. Пеньковский. Докл. АН СССР, 243, 375 (1978).  
л) M. R. Peterson, I. G. Csizmadia, J. Am. Chem. Soc., 101, 1076 (1979); м) W. Schleker, J. Fleischhauer, Z. Naturforsch., 34a, 488 (1979).
49. a) Z. Slanina, Collect. Czech. Chem. Commun., 42, 1914 (1977); ó) Z. Slanina, *ibid.*, 43, 2358 (1978); B) Z. Slanina, Advan. Mol. Relax. Interact. Process., 14, 133 (1979).

50. a) C. L. Arnet, J. Chem. Educ., 49, 480 (1972); б) B.H. Mahan, ibid., 51, 709 (1974).
51. a) D. Y. Curtin, Rec. Chem. Progr., 19, 111 (1954); б) L. P. Hammett, "Physikalische Organische Chemie", Akademie-Verlag, Berlin, 1976, p. 121.
52. a) E. Kochanski, B. Roos, P. Siegbahn, M.H. Wood, Theor. Chim. Acta, 32, 151 (1973); б) M. Jaazunski, E. Kochanski, P. Siegbahn, Mol. Phys., 33, 139 (1977); в) S. Skaarup, P. N. Skancke, J. E. Boggs, J. Am. Chem. Soc., 98, 6106 (1976); г) Z. Slanina, Chem. Phys. Lett., 92, 117 (1977); д) Z. Slanina, Collect. Czech. Chem. Commun., 43, 1974 (1978); e) H. Kistenmacher, G. G. Lie, H. Popkie, E. Clementy, J. Chem. Phys., 61, 546 (1974); ё) J. C. Owicki, L. L. Shipman, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem., 79, 1794 (1975); ж) L. A. Curtiss, J. Chem. Phys., 67, 1144 (1977); з) Z. Slanina, Collect. Czech. Chem. Commun., 39, 3187 (1974); и) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, Chem. Phys. Lett., 30, 58 (1975); й) N. Brigot, S. Odier, S. H. Walmsley, J. L. Whitten, ibid., 49, 157 (1977), N. Brigot, S. Odier, S.H. Walmsley, ibid., 88, 543 (1982); к) L. A. Curtiss, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 11, 459 (1977); л) J. Priesette, E. Kochanski, J. Am. Chem. Soc., 99, 7352 (1977), 100, 6609 (1978); м) L. A. Curtiss, D. J. Frurip, M. Blander, ibid., 100, 79 (1978); н) D. J. Frurip, L. A. Curtiss, M. Blander, J. Phys. Chem., 82, 2555 (1978); о) P. Hobza, K. Bocek, H. J. Hofmann, Z. Slanina, R. Zahradnik, Collect. Czech. Chem. Commun., 43, 665 (1978); п) M. R. Hoare, P. Pal, Nature Phys. Sci., 230, 5 (1971); р) M. R. Hoare, P. Pal, Advan. Phys., 20, 161 (1971); с) M. R. Hoare, P. Pal, Nature Phys. Sci., 236, 35 (1972); т) J. B. Kaelberer, R. D. Etters, J. C. Raich, Chem. Phys. Lett., 41, 580 (1976).
53. A. A. Evett, H. Margenau, Phys. Rev., 90, 1021 (1953), G. A. Gallup, Mol. Phys., 33, 943 (1977), G. A. Gallup, J. Chem. Phys., 66, 2252 (1977).
54. a) M. R. Hoare, J. McInnes, цитировано в <sup>44B</sup>, б) Z. Slanina, Advan. Mol. Relax. Interact. Process., 19, 117 (1981).

55. a) K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 8, 711 (1940); б) D. J. McGinty, Chem. Phys. Lett., 13, 525 (1973), J. J. Burton, ibid., 17, 199 (1972), J. J. Burton, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 69, 540 (1973), S. H. Bauer, D. J. Frurip, J. Phys. Chem., 81, 1015 (1977).
56. Z. Slanina in "Proc. 13th Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics", Plenum Press, New York (in press).
57. Z. Slanina, J. Mol. Struct., 24, 401 (1983).
58. a) A. J. Bennett, B. McGarroll, R. P. Messmer, Phys. Rev. B., 3, 1397 (1971), M. R. Hayns, Theor. Chim. Acta, 39, 61 (1975), C. W. Bauschlicher, Jr., C. P. Bender, H. P. Schaefer, III, Chem. Phys., 15, 227 (1976); A. Gavezotti, M. Simonetta, Chem. Phys. Lett., 48, 434 (1977). Г.В. Гадияк, А.А. Карпушин, Д.Н. Мороков, С.М. Репинский, ЖЭХ, 54, 419 (1980).  
54, 419 (1980), G. B. Hoflund, R. P. Merrill, J. Phys. Chem., 85, 2037 (1981); R. Doveci, C. Pisani, C. Roetti, Chem. Phys. Lett., 81, 498 (1981), G. P. Tantardini, M. Simonetta, Surf. Sci., 105, 517 (1981), D. Post, E. J. Baerende, ibid., 109, 167 (1981), K. Matsumura, S. Yamabe, Y. Yanagisawa, R. Huzimura, ibid., 109, 311 (1981), P. Marcuseon, C. Opitz, H. Müller, ibid., 111, 1657 (1981); б) A. B. Anderson, R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 61, 4545 (1974), A. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 99, 696 (1977), Z. Slanina, S. Beran, P. Knižek, in "Heterogenous Catalysis", Part 2, D. Shopov, A. Andreev, A. Palazov, L. Petrov, Eds., Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1979.
59. a) Z. Slanina, Theor. Chim. Acta, 60, 589 (1982); б) З. Сланина, ЖЭХ, 57, 1164 (1983). Z. Slanina, Int. J. Quantum Chem., 23, 1563 (1983).
60. J. E. Demuth, K. Christmann, P. N. Sanda, Chem. Phys., 76, 201 (1980), G. B. Fisher, ibid. 79, 452 (1981), E. Umbeck, D. Menzel, ibid., 84, 491 (1981).
61. Z. Slanina, J. Fluorine Chem., 6, 465 (1975).
62. a) D. H. Rouvray, Endeavour, 34, 28 (1975); б) C. Read, A.T. Balaban, ed., "Chemical Applications of Graph Theory", Academic Press, London, 1976; в) A. T. Balaban,



ibid.

63. G. Pólya, G. R. Acad. Sci., 201, 1167 (1935).
64. N. L. Bigge, E. K. Lloyd, R. J. Wilson, "Graph Theory 1736-1936", Clarendon Press, Oxford, 1976, p. 68.
65. e) J. E. Leonard, G. S. Hammond, H. E. Simmons, J. Am. Chem. Soc., 97, 5052 (1975); ó) R. L. Flurry, Jr., J. Phys. Chem., 80, 777 (1976); в) J. E. Leonard, ibid., 81, 2212 (1977); г) K. Balasubramanian, Theor. Chim. Acta, 51, 37 (1979), 53, 129 (1979).
66. а) И.В. Кривошей, ЖСХ, 10, 316 (1969),  
б) В.И. Журавлев, И.В. Кривошей, Л.А. Слета, там же, 16, 951 (1975); в) И.В. Кривошей, там же, 17, 227 (1976).  
г) I. V. Krivoshey, L. A. Sleta, Theor. Chim. Acta, 41, 165 (1976).
67. P. G. Mezey, Theor. Chim. Acta, 54, 95 (1980), 58, 309 (1981), 60, 97 (1981), 60, 409 (1982), P. G. Mezey, Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp., 8, 185 (1981), P. G. Mezey, Int. J. Quantum Chem., 22, 101 (1982), P. G. Mezey, Chem. Phys. Lett., 82, 100 (1981), 86, 562 (1982), P. G. Mezey, in R. B. King, Ed., "Chemical Applications of Topology and Graph Theory", Elsevier, Amsterdam, 1983, P. G. Mezey, Can. J. Chem., 62, XXX (1984).

УДК 541.127 : 547.254.6

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА  
ПРИ МАЛЫХ ДОБАВКАХ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА

А. Туулметс, М. Хырак, Э. Пилль, А. Рийкоя  
Тартуский государственный университет, кафедра  
органической химии, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 14 января 1985 г.

Обнаружен неизвестный ранее ход реакции н-бутилбромид с магнием в толуоле в присутствии добавок этилового эфира менее одного моля на моль галогенида. После быстрого образования моносоливатированного реактива Гриньяра происходит медленное завершение реакции под воздействием присутствующего сольватированного алкилмагнийгалогенида. Определены количественные характеристики обеих стадий реакции.

В предыдущей работе<sup>I</sup> мы изучили кинетику реакции н-бутилгалогенидов с магнием в смесях толуола с некоторыми органическими основаниями. Было обнаружено, что основание при больших концентрациях влияет на скорость реакции через изменение вязкости среды. При малом содержании основания (менее двух молей галогенида) наблюдался резкий спад константы скорости реакции, что сопровождалось снижением выхода реактива Гриньяра, увеличением доли реакции Вюрца и падением теплового эффекта реакции. Также резко увеличилась продолжительность периода индукции.

Область малых добавок основания (менее одного моля на моль галогенида) представляет интерес для выяснения деталей

механизма реакции, а также в связи с применением оснований в каталитических количествах при промышленном магнийорганическом синтезе.

В данном исследовании в качестве модельного процесса была выбрана реакция *n*-бутилбромида с магнием в толуоле с добавками этилового эфира от 0,17 до 1,02 молей на моль галогенида. Относительное количество магния и галогенида было увеличено по сравнению с предыдущей работой для сокращения периода индукции и повышения скорости реакции. За протеканием процесса следили термографически и методом взятия проб (титрованием образовавшегося реактива Гриньяра и магнийгалогенида).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты и растворители

Толуол взбалтывали с конц. серной кислотой, промывали водой, раствором едкого натрия, сушили над хлористым кальцием и фракционировали над натриевой проволокой.

Этиловый эфир встряхивали с едким калием, промывали водой и насыщенным раствором хлористого кальция, сушили над хлористым кальцием и перегоняли над натриевой проволокой. Перед употреблением перегоняли над металлическим натрием.

*n*-бутилбромид сушили над хлористым кальцием и фракционировали.

Магний применяли в виде гранул с диаметром 1,0--1,6 мм.

### Кинетические измерения термографическим методом

Методика, разработанная В.А. Пальмом и одним из нас<sup>2,3</sup> применялась в таком виде как и в предыдущей работе<sup>1</sup>.

Реакцию проводили в конической колбе ёмкостью 35 мл. Колба закрывалась специальной пробкой из тефлона, снабженной шайбой из силиконового каучука. В реакционном сосуде через отверстие в шайбе был помещен термистор МТ-54, включенный в мостовую схему постоянного тока. Разность потенциалов диагонали моста подавалась на самопишущий потенциометр

EZ-8 который использовался для записи термограмм.

Реакционная колба была помещена в стеклянный сосуд, в

котором поддерживалась постоянная температура ( $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ) при помощи ультратермостата У-10. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось при помощи магнитной мешалки.

Перед опытом в реакционный сосуд поместили 7,00 г магния (0,29 г-атома, общая поверхность около  $185\text{ см}^2$ ) и при помощи калиброванных пипеток вносили соответствующее количество толуола и этилового эфира, всего 20 мл. При достижении системой постоянной температуры ( $30^\circ\text{C}$ ) через силиконовую шайбу вводили при помощи калиброванного шприца 3,0 мл н-бутилбромид (0,028 г-моля, около 10% от количества магния; при полном прореагировании уменьшение поверхности магния около 7%). После начала тепловыделения записывали термограмму.

Для перевода термограмм в кинетические кривые они подвергались численному интегрированию в координатах  $\Delta T$  и  $t$  согласно формуле

$$\Delta T_0 = \Delta T + \rho \int_0^t \Delta T(t) dt,$$

где  $\Delta T$  -- разность температур между содержимым колбы и термостатом в момент времени  $t$ ,  $\Delta T_0$  -- интегральная разность температур,  $\rho$  -- константа теплопередачи.

Константу  $\rho$  определили для данной системы из отдельного эксперимента, как описано ранее<sup>1</sup>.

#### Кинетические измерения методом взятия проб

Реакцию проводили так, как описано выше, с той разницей, что в ходе реакции в определенные моменты времени брали пробы по 1 мл, которые анализировали ацидиметрически на содержание основного магния. Из той же пробы определяли количество галогенида по методу Фольгарда.

Кинетические кривые изображали в координатах выход реактива Гриньяра -- время.

#### Анализ реакционной смеси методом ГТХ

Пробы (2 мл) реакционной смеси разлагали 0,1 н. раствором серной кислоты. Органическую фракцию отделили и сушили с безводным хлористым кальцием. Анализ провели при помо-

ди хроматографа "Вырухром 1А" с интегрирующим блоком. Колонка (2,5 м) 3% OV-225 на "Chromaton-N-Super" (0,2--0,25 мм), газ-носитель азот, температура колонки 56°C, внутренний стандарт — этилбензол. Определили содержание н-бутилбромида и н-октана.

### Результаты и обсуждение

Термограммы и кинетические кривые обнаруживают сложный ход реакции (см. рис. 1 и 2). После некоторого индукционного периода начинается сильное тепловыделение и скорость реакции возрастает. Затем скорость быстро уменьшается и относительно непродолжительная быстрая стадия реакции (до точки С на рис. 1) кончается. В течение этой стадии образуется значительная часть реактива Гриньяра. Быстрой стадии следует медленная стадия реакции, в ходе которой н-бутилбромид расходуется полностью. Скорости обеих стадий возрастают с повышением добавки этилового эфира, а доля и продолжительность медленной стадии (рис. 2) уменьшается до полного исчезновения при молярном отношении эфира и бромида 1 : 1.

Рассмотрим обе стадии в отдельности.

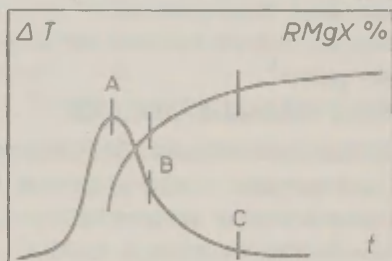


Рис. 1. Термограмма процесса ( $\Delta T - t$ ) и изменение выхода реакции ( $RMgX \%$ ) во времени.

Быстрая стадия реакции имеет сложную кинетику. Приблизительно до достижения теплового максимума процесса (точка А на рис. 1) происходит типичный для реакций с индукционным периодом рост скорости. Некоторый промежуток процесса (от точки А до точки В на рис. 1) удается описать кинетикой первого порядка. Константы скорости определены дифференциальным

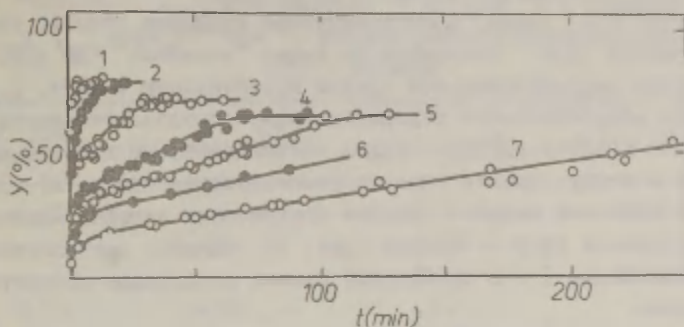


Рис. 2. Зависимость выхода реактива Гриньяра от времени реакции при молярных отношениях эфир -- бутилбромид:

I -- 0,85; 2 -- 0,68; 3 -- 0,5I; 4 -- 0,4I;  
5 -- 0,34; 6 -- 0,27; 7 -- 0,17.

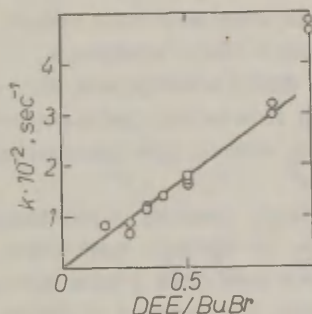


Рис. 3. Зависимость константы скорости первого порядка быстрой стадии реакции от молярного отношения эфира и бутилбромида.

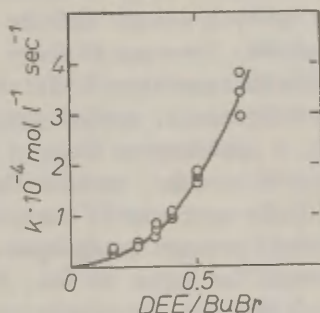


Рис. 4. Зависимость константы скорости нулевого порядка медленной стадии реакции от молярного отношения эфира и бутилбромида.



методом<sup>4</sup> как наклоны прямых в координатах  $\ln(\Delta T_0/\Delta t)$  и  $\tau$ , где  $\tau$  — время, соответствующее середине данного отрезка времени  $\Delta t$ . Константы из таких "линейных" (до  $\pm 5\%$ ) участков дифференциальной кривой представлены в табл. I. С ростом относительного содержания эфира продолжительность линейного участка быстрой стадии сокращается, но глубина реакции к концу участка заметно увеличивается (табл. 2). Значения констант первого порядка практически линейно зависят от отношения эфир — бромид (рис. 3), однако, при достижении отношения 1 : 1 происходит резкое увеличение скорости реакции.

После "линейного" участка следует отрезок (BC на рис. 1) с более сложной кинетикой. По-видимому, это является переходной областью между быстрой и медленной стадиями реакции. Бросается в глаза, что к концу быстрой стадии (в точке C на рис. 1) выход реактива Гриньяра (табл. 2) соответствует доле эфира относительно бутилбромида. Следовательно, в быстрой стадии реакции образуется моносольватированный реактив Гриньяра и когда добавка эфира исчерпана, реакция сильно замедляется. Такой же выход моноэфирата втор-бутилмагнийбромида, соответствующий количеству добавленного эфира, и прекращение реакции после этого, при проведении реакции в гексане, описаны Смитом<sup>5</sup>.

После прохождения быстрой стадии реакции образование реактива Гриньяра не прекращается, но процесс идет очень медленно. Как видно из рис. 2, кинетика этой стадии имеет нулевой порядок. Константы скорости (со средней точностью  $\pm 7\%$ ) представлены в табл. I. Значения констант медленной стадии изменяются в квадратичной зависимости от содержания эфира в реакционной смеси (рис. 4). Относительная доля медленной стадии в процессе уменьшается с ростом добавки эфира и при мольном отношении эфира и бромида 1 : 1 происходит только быстрое образование моносольватированного реактива

\* Оценка констант скоростей из данных титрования образованного реактива Гриньяра в случаях, когда скорость реакции позволяла брать достаточное количество проб, дала совпадающие результаты.

Таблица I

Константы скорости быстрой ( $k_1, \text{сек}^{-1}$ ) и медленной ( $k_2, \text{моль.л}^{-1} \text{сек}^{-1}$ ) стадий реакции и выходы реактива Гриньяра

Отн. сод. эфира	$k_1 \cdot 10^{-2}$	$k_2 \cdot 10^{-4}$	Выход, %
0,17	...	0,38	55,6
	0,84	0,25	...
	...	0,31	56,6
0,27	0,91	...	...
	...	0,42	...
	0,71	0,47	...
0,34	1,16	0,69	65,2
	...	0,71	65,2
	1,19	0,86	...
0,41	...	0,60	64,2
	...	0,97	66,0
	...	0,99	65,0
0,51	1,41	0,96	65,2
	...	1,09	68,5
	...	1,01	...
0,68	1,70	1,67	69,9
	...	1,87	70,8
	1,65	1,84	71,1
0,85	1,78	1,79	69,1
	...	2,93	76,8
	...	3,42	76,8
1,02	...	3,79	75,6
	2,99	...	76,0
	3,20	...	77,9
1,02	4,85	...	77,5
	4,64	...	...

Таблица 2

## Некоторые характеристики процесса

Отн. сод. эфира	Глубина ре- акции (%) к концу "линей- ного" участка быстрой стадии	Выход реак- тива Гринь- яра (%) к концу быст- рой стадии	Выход ре- актива Гриньяра (%)	Выход ре- акции Вор- ца (%)
0,17	...	...	56	42
0,34	15	30	65	35
0,41	28	33	66	28
0,51	38	45	70	...
0,68	52	69	76	17
0,85	67	72	77	...
1,02	...	78	78	...

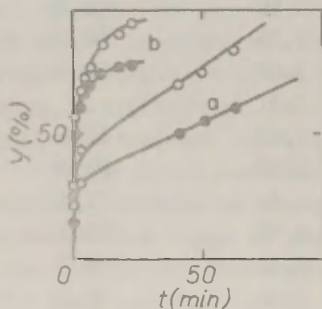


Рис. 5. Зависимость выхода реактива Гриньяра ● и бромистого магния ○ от времени реакции при мольных отношениях эфира и бутилбромида 0,34 (а) и 0,68 (в).

Гриньяра (см. рис. 2).

Выход реактива Гриньяра к концу реакции не достигает 100%. Анализ реакционной смеси на содержание бромистого магния, н-бутилбромида и н-октана показал, что бутилбромид реагирует полностью, однако, с некоторым образованием продук-

та реакции Вюрца (баланс 93--100%). Доля реакции Вюрца значительна при малом содержании эфира (табл. 2) и уменьшается при повышении добавки последнего. Реакция Вюрца протекает и в быстрой стадии процесса, однако, как видно на рис. 5, она более существенна в медленной стадии.

Хотя детали механизма реакции остаются еще неясными, общее протекание процесса можно представить себе следующим образом. При малом содержании эфира сначала происходит быстрое образование моносольватированного реактива Гриньяра. Эфир при этом выступает в роли катализатора, но расходуется как реагент. Тем не менее, кинетика процесса еще сложнее, вероятно, в связи с участием различных равновесий ассоциации и сольватации. Физический смысл найденных констант скорости первого порядка пока остается открытым.

Далее идет реакция под воздействием сольватированного реактива Гриньяра. Чем больше последнего в смеси, тем быстрее идет превращение галогенида в реактив Гриньяра. В одном акте реакции участвует, вероятно, две молекулы моносольватированного реактива Гриньяра.

При относительном содержании эфира от одного до двух молей на моль галогенида происходит резкое увеличение скорости реакции, а при более высоком содержании эфира скорость реакции определяется вязкостью среды (результаты нашей предыдущей работы<sup>1</sup>).

Реакция Вюрца, по-видимому, протекает параллельно и достигает значительной доли тогда, когда скорость реакции Гриньяра низка. Если эфир и катализирует реакцию Вюрца, то в меньшей степени, чем реакцию Гриньяра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Якоб, М. Ваппер. Реакц. способн. орг. соедин., 18, 2(66), 220 (1981).
2. В.А. Пальм, М.П. Хырак. ДАН СССР, 130, 1260 (1960).
3. М.П. Хырак, В.А. Пальм. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1961 (1), 189.
4. Е.С. Рудаков. Кинетика и катализ, 1, 177 (1960).
5. W.N.Smith, J. Organometal. Chem., 64, 25 (1974).

ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕДАЧИ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ  
В 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ГИДРАЗИНОПИРИМИДИНАХ

С.П.Тумкявичюс, Л.П.Салипкайте, П.Й.Вайнилавичюс

Вильнюсский госуниверситет им. В.Капсукаса, кафедра органической химии, 232006, Вильнюс, ул. Партизану, 24

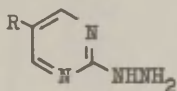
Поступило 7 февраля 1985 г.

Исследованы спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР 5-R-2-гидразинопиримидинов, где  $\text{R}=\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{COOCH}_3$ , в растворах диметилсульфоксида. Методом корреляционного анализа изучено влияние электронных эффектов заместителей в 5-ом положении пиримидинового кольца на химические сдвиги аминогрупп гидразинового остатка. Установлено, что в исследуемых соединениях между заместителями R и аминогруппами проявляется эффект полярного резонанса, вклад которого оценен с помощью уравнения  $\delta=\delta_0 + \rho\sigma^0 + \rho_R^-\sigma_R^-$ . Полученные данные корреляционного анализа для гидразинопиримидинов сравниваются с данными для аналогичных серий пара-замещенных фенилгидразинов и 2-аминопиримидинов.

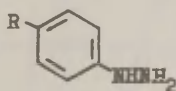
Продолжая исследования по изучению зависимости между строением и физико-химическими свойствами важных в биологическом отношении гидразиновых производных пиримидина <sup>1,2</sup>, в настоящей работе мы представляем данные о влиянии электронных эффектов заместителей на химические сдвиги (ХС) протонов первичной ( $\text{NH}_2$ ) и вторичной ( $\text{NH}$ ) аминогрупп 5-замещенных 2-гидразинопиримидинов (I).

Влияние электронных эффектов заместителей на частоту и интенсивность полос поглощения  $\text{NH}_2$  группы в ИК спектрах и

ХС протонов этой же группы в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах некоторых замещенных фенилгидразинов было исследовано в работе <sup>3</sup>. Однако, из-за маскирования сигналов  $-\text{NH}-$  группы сигналами протонов бензольного кольца, ХС вторичной аминогруппы приведены в указанной работе только для двух соединений – мета- и пара-нитрофенилгидразинов. Поэтому для сравнительной оценки передачи электронных эффектов заместителей в ряду пиримидина были изучены в аналогичных условиях соответствующие пара-замещенные фенилгидразины (II).



I



II

$^1\text{H}$ -ЯМР спектры соединений I, II снимались в растворах диметилсульфоксида (ДМСО). ДМСО в качестве растворителя был выбран из-за следующих причин. Во-первых, некоторые 2-гидразинопиримидины плохо растворимы в таких растворителях, как  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{CCl}_4$  или  $\text{SnCl}_4$ . Во-вторых, ДМСО, благодаря своим электронодонорным свойствам, исключает возможность образования ассоциатов посредством водородных связей между активными группами (в этом случае аминогруппы) и заместителями исследуемых соединений <sup>4</sup>. Следовательно, отпадает необходимость проведения концентрационных исследований, так как в сильно разбавленных растворах ХС протонов активных групп становятся независимыми от концентрации соединений и является постоянной величиной, характеризующей мономерное состояние молекул исследуемых соединений, ассоциированных с растворителем <sup>5</sup>. Это явление нами было замечено и при исследовании гидразидов 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот методом  $^1\text{H}$ -ЯМР <sup>1</sup>.

В  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах соединений I, II (за исключением I,  $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и II,  $\text{R}=\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ) наблюдаются синглетные слегка расширенные сигналы протонов  $-\text{NH}-$  и  $-\text{NH}_2$  групп гидразидного остатка. Спин-спиновое взаимодействие между протонами этих групп не было замечено. В спектрах гидразинопиримиди-



нов (I, R=Cl, Br) и фенилгидразинов (II, R=CH<sub>3</sub>O, Cl) сигналы протона -NH- группы попадают в область резонанса протонов пиримидинового или бензольного колец. Однако при повышении температуры эти сигналы смещаются в сторону более сильного поля, а их ХС линейно зависят от температуры. На рис. I показаны температурные зависимости ХС -NH- группы 5-бром- и 5-хлор-2-гидразинопиримидинов. Такие зависимости были получены и для гидразинов II (R=CH<sub>3</sub>O, Cl), из которых были вычислены ХС вторичных аминогрупп этих соединений при температуре 37°C (табл. I).

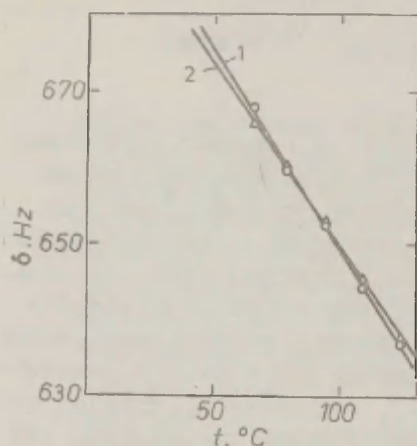


Рис. I. Температурные зависимости ХС -NH- группы 5-бром- (1) и 5-хлор-2-гидразинопиримидинов (2).

Данные, приведенные в таблице I, показывают, что благодаря более выраженному электроноакцепторному характеру пиримидинового кольца по сравнению с бензольным <sup>6</sup>, сигналы аминогрупп гидразинопиримидинов (I) находятся в более слабом поле нежели фенилгидразинов (II). Как и следовало ожидать, дезэкранирующее влияние кольца пиримидина наиболее сильно проявляется на протон вторичной аминогруппы. Кроме того, величины ХС аминогрупп обоих рядов соединений существенно зависят от электронной природы заместителей R.

Количественная оценка этой зависимости была сделана ме-

Таблица I

Химические сдвиги\* протонов  $-NH-$  и  $-NH_2$  групп 5-замещенных 2-гидразинопиримидинов (I) и пара-замещенных фенилгидразинов (II)

R	Соединения I		Соединения II	
	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.
$CH_3O$	7,69	4,05	6,3I	3,83
$CH_3$	7,84	4,09	6,45	3,88
H	8,12	4,2I	6,64	3,93
Cl	8,49	4,23	6,90	4,03
Br	8,5I	4,2I	6,96	4,06
$CO_2CH_3$	9,16	4,5I	7,60	4,22
$NO_2$	—	—	8,40	4,52

\* ХС аминогрупп измерены относительно сигналов метильных групп диметилсульфоксида и пересчитаны в шкалу тетраметилсилана по формуле  $\delta = \delta_{изм.} + 2,59$ .

тодом корреляционного анализа, используя различные константы заместителей. При этом необходимо отметить, что ХС аминогрупп гидразинов I, II лучше всего коррелируют с нуклеофильными константами заместителей  $\sigma^-$  (табл. 2). Использование в корреляциях других констант заместителей заметно снижает величину коэффициента корреляции. Например, коэффициенты корреляции зависимостей  $\delta_{NH}$  и  $\delta_{NH_2}$  от  $\sigma^-$ -констант равны 0,985 и 0,893 для серии I, а для серии II 0,975 и 0,977, соответственно. Корреляции ХС аминогрупп гидразинового остатка соединений I, II с  $\sigma^0$ -константами заместителей характеризуются еще меньшими величинами коэффициентов корреляции.

Для сравнения мы также рассчитали корреляционное уравнение, связывающее ХС аминогруппы 5-замещенных 2-аминопиримидинов с  $\sigma^-$ -константами заместителей (табл. 2, урив. 3).

Таблица 2

Данные корреляционного анализа химических сдвигов  
аминогрупп гидразинов I, II от констант заместителей

№ ур.	се- рия	$\delta$	$\delta_o$	$\rho$	$\rho_R^-$	$\sigma$	$\tau$	n	Конст. зам.
1	I	$\delta_{NH}$	$8,12 \pm 0,004$	$1,57 \pm 0,013$	-	0,01	0,999	6	$\sigma^-$
2 <sup>d</sup>	I	$\delta_{NH_2}$	$4,18 \pm 0,01$	$0,452 \pm 0,029$	-	0,022	0,980	5	$\sigma^-$
3	I	$\delta_{NH}$	$8,11 \pm 0,008$	$1,63 \pm 0,036$	$1,408 \pm 0,07$	0,014	0,999	6	$\sigma^0; \sigma_R^-$
4	I	$\delta_{NH_2}$	$4,199 \pm 0,019$	$0,266 \pm 0,085$	$0,8 \pm 0,16$	0,034	0,953	6	$\sigma^0; \sigma_R^-$
5	II	$\delta_{NH}$	$6,65 \pm 0,04$	$1,367 \pm 0,064$	-	0,028	0,999	7	$\sigma^-$
6	II	$\delta_{NH_2}$	$3,94 \pm 0,02$	$0,443 \pm 0,032$	-	0,012	0,997	7	$\sigma^-$
7	II	$\delta_{NH}$	$6,67 \pm 0,016$	$1,23 \pm 0,073$	$1,58 \pm 0,112$	0,029	0,998	7	$\sigma^0; \sigma_R^-$
8	II	$\delta_{NH_2}$	$3,944 \pm 0,011$	$0,436 \pm 0,05$	$0,453 \pm 0,077$	0,02	0,993	7	$\sigma^0; \sigma_R^-$
9 <sup>e</sup>	5-R- 2-NH <sub>2</sub> пиримидины	$\delta_{NH_2}$	$6,46 \pm 0,06$	$1,293 \pm 0,093$	-	0,051	0,999	8	$\sigma^-$

а -  $\delta_o, \rho, \rho_R^-$  - коэффициенты в уравнениях  $\delta = \delta_o + \rho \sigma^-$ ,  
 $\delta = \delta_o + \rho \sigma^0 + \rho_R^- \sigma_R^-$ ;

б - среднеквадратичное отклонение; в - коэффициент корреляции; г - число точек, использованных при расчете уравнений; д - исключена точка для соединения I (R=Br); е - при расчете этого уравнения использованы ХС аминогрупп, приведенные в работе <sup>7</sup>.

Как видно из данных, приведенных в таблице 2, значения в уравнениях (1), (5) и (2), (6) близки между собой, что

свидетельствуют о примерно одинаковом влиянии суммарного электронного эффекта заместителей на величины ХС -NH- и -NH<sub>2</sub> групп в обоих рядах соединений. Незначительное увеличение величины  $\rho$  в уравнении (I) по сравнению с  $\rho$  в уравнении (5) вызвано, по-видимому, увеличением полярности связи N-H под влиянием пиримидинового кольца. Большая полярность N-H связи вторичной аминогруппы в 2-гидразинопиримидинах, вызвана электроноакцепторным влиянием -NH<sub>2</sub> группы, также обуславливает большую чувствительность ХС -NH- группы гидразинов к эффектам заместителей по сравнению с ХС NH<sub>2</sub>-группы в 2-аминопиримидинах (ср. величины  $\rho$  в уравн. I и 9). Электронная проводимость звена NH, оцененная с помощью уравнений (2) и (9), оказалось равной 0,35, что согласуется с данными I, 89.

Тот факт, что ХС обеих аминогрупп соединений I, II лучше всего коррелируют с  $\sigma^-$ -константами заместителей свидетельствует согласно данным I, II о наличии эффекта прямого полярного резонанса между заместителями R и гидразиновой группой в молекулах исследуемых соединений. С целью оценки вклада полярного резонанса в суммарный электронный эффект, оказываемый заместителем на ХС аминогрупп гидразинового остатка, мы рассчитали параметры корреляционного уравнения  $\delta = \delta_0 + \rho \sigma^0 + \rho_R^- \sigma_R^-$  (табл. 2). Выбор  $\sigma^0$ ,  $\sigma_R^-$  констант был сделан на основе данных II.

Сравнение отношений  $\rho_R^-/\rho$  в уравнениях (3) и (7) приводит к выводу, что влияние эффекта полярного резонанса заместителей на величину ХС -NH- группы более выражена в ряду фенилгидразинов ( $\rho_R^-/\rho = 0,85$  и 1,28 для серий I и II, соответственно). Однако, вклад полярного резонанса в суммарный электронный эффект, оказываемый заместителем на величину ХС -NH<sub>2</sub> группы, в ряду гидразинопиримидинов почти в три раза больше, чем в ряду фенилгидразинов (ср. отношения  $\rho_R^-/\rho$  в уравн. 4, 8). Последний факт, по-видимому, указывает на более выраженную двоясвязанность N-H связи в гидразинопиримидинах по сравнению с таковой в фенилгидразинах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры корреляционных уравнений были рассчитаны на ЭВМ "Минск - 22" по программам, составленным к.ф.-м.н. В.Балявичусом. Константы заместителей брали:  $\sigma$ ,  $\sigma^-$  - из <sup>10</sup>,  $\sigma^+$ ,  $\sigma_R^-$  - из <sup>11</sup>.

### Синтез соединений

5-Замещенные 2-гидразинопиримидины (I). Смесь 0,1 моль соответствующего 5-замещенного 2-метилсульфонилпиримидина и 0,2 моль 99% гидразингидрата нагревается в диметилсульфоксиде при температуре 60-100°C 0,5-2 часа. Затем охлажденный раствор выливается в холодную воду, выпавшее в осадок вещество отфильтровывается и перекристаллизовывается из этанола. Выходы соединений I составляет 70-85%. Температуры плавления полученных гидразинов соответствовали литературным данным <sup>12-15</sup>.

Пара-замещенные фенилгидразины (II) использовались коммерческие. Их константы соответствовали литературным данным <sup>16</sup>.

Все соединения перед снятием спектров очищались кристаллизацией или перегонкой в вакууме в атмосфере азота. Чистоту гидразинов I, II проверяли хроматографически.

### Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР

Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР растворов соединений в ДМСО-d<sub>6</sub> записаны на спектрометре BS 487C "Tesla" (80 МГц) при температуре 37±1°C. Точность измерений ±0,01 м.д. Внутренний стандарт - ДМСО. ХС аминогрупп приведены по отношению к тетраметилсилану. Концентрации соединений составляли 0,005 мольн.д. ДМСО-d<sub>6</sub> выдерживали продолжительное время над молекулярными ситами 4А, перегоняли в вакууме в атмосфере сухого азота и опять выдерживали над ситами 4А. ДМСО очищали по <sup>17</sup> и выдерживали над ситами 4А. Ампулы заполняли в боксе, предварительно высушенном ангидроном.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тумкявичюс С.П., Вайнилавичюс П.Й., Реакц. способн. орг. соед., 1983, т. 20, вып. I (69), с. 84-93.
2. Тумкявичюс С.П., Вайнилавичюс П.Й., Реакц. способн. орг. соед., 1983, т. 20, вып. 4 (72), с. 557-566.
3. Титов Е.В., Капкан Л.М., Рыбаченко В.И., Червинский А.Ю., Укр. хим. ж., 1973, т. 39, вып. 9, с. 927-929.
4. Ouellette R.J., Can. J. Chem., 1965, v. 43, No. 3, p. 707-709.
5. Bekarek V., Klicnar J., Kristek F., Vecera M., Cell. Czechoslov. Chem. Commun., 1968, v. 33, No. 3, p. 994-998.
6. Шкурко О.П., Мамаев В.П., ЖОрХ, 1979, т. 15, № 8, с. 1737-1739.
7. Шкурко О.П., Мамаев В.П., ХТС, 1979, № 12, с. 1683-1686.
8. Biggs A.J., Robinson R.A., J. Chem. Soc., 1961, p. 388-393.
9. Fischer A., Happer D.A., Vaughan J., J. Chem. Sec., 1964, p. 4060-4063.
10. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. - Ростов-на-Дону, И-о Ростов. у-та, 1966. - 470 с.
11. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. - Л.: Химия, 1977. - 359 с.
12. Dick J., Ristici J., Pod L., Aoad.Rep.Populare Remine, Base Cercetari Stiint.Timisaare, Studie Cercetari, Stiint. Chim., 1961, v.8, p. 233-237; С.А., 1963, v.58, 3429.
13. Budeřinsky Z., Vavrina J., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 1972, v. 37, p. 1721-1733.
14. Shirakawa K., Ban S., Yoneda H., J. Pharm. Soc. Japan, 1953, v. 73, p. 598-601.
15. Pat. USA, 3041339 (1962); С.А., 1962, v. 57, 113774.
16. Справочник химика. - М.: Химия, 1965.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976. - 541 с.



## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МЕНШУТКИНА.

### I. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМИНА

А.А.Матвеев, Ж.П.Пискунова, В.А.Палым, А.Ф.Попов

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,  
г. Донецк

Тартуский государственный университет, кафедра органической  
химии, г.Тарту, ЭССР

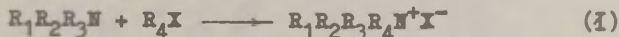
Поступило 14 февраля 1985 г.

На примере реакции Меншуткина ( $\text{MeJ}$ ,  $\text{EtJ}$ ,  $n\text{-PrJ}$  с аминами, ацетонитрил,  $25^\circ\text{C}$ ) при помощи программы мультилинейного регрессионного анализа показано, что факторами, определяющими нуклеофильную реакционную способность алифатических аминов, являются индукционный эффект заместителей у атома азота и стерический эффект молекулы амина в целом. Эффекты поляризуемости, а также числа связей  $\text{N-H}$  в аминах практически не сказываются на его реакционной способности. Определен вклад каждого из факторов в общую скорость процесса.

Проблема "структура - реакционная способность" продолжает оставаться одной из основных в физико-органической химии. К ней относится и вопрос о нуклеофильной реакционной способности аминов. Его решение сопряжено с рядом трудностей<sup>1</sup>, связанных с воздействием нескольких факторов на нуклеофильность азотистых оснований. Имеющиеся в литературе данные по влиянию структуры аминов на их активность в  $\text{S}_{\text{N}}2$  реакциях в основном предполагают действие двух эффектов — индукционного и стерического<sup>1,2</sup>, хотя в принципе нельзя исключить влияния и других факторов. В этой связи представляло интерес исследовать статистическую значимость таких характеристик, как количество связей  $\text{N-H}$  в молекуле амина и его по-

ляризуемость, поскольку они важны в случае основности и сродства к протону алифатических аминов<sup>3,4</sup>.

В качестве объекта, позволяющего ответить на поставленные вопросы, на наш взгляд, удобно использовать реакцию Меншуткина



где  $R_1, R_2, R_3$  — H или Alk;  $R_4$  — Me, Et, n-Pr; X — J.

Эта классическая реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения является достаточно чувствительной к структуре реагентов и предоставляет широкие возможности для варьирования строения как субстрата, так и нуклеофила. Скорость исследованных нами реакций (табл.1) подчиняется уравнению второго порядка — первого по каждому из реагентов. Измерения проводили при большом избытке амина. Последнее обусловлено тем, что в случае первичных и вторичных аминов возможно поляэкирование и избыток нуклеофила является необходимым условием измерения скорости реакции (1).

Полученные экспериментальные данные (табл.1) были обработаны по уравнению (2)

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N + \alpha_1 \Sigma MR + \alpha_2 n \quad (2)$$

В уравнении (2)  $\Sigma \sigma^*$  — сумма индукционных постоянных заместителей при атоме азота в амине;  $E_N$  — стерический эффект всей молекулы амина<sup>1,2</sup>;  $\Sigma MR$  — молекулярная рефракция всего амина, равная сумме рефракций структурных элементов для D-линии натрия<sup>5</sup>;  $n$  — количество связей N-H в амине;  $\rho^*$ ,  $\delta$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — коэффициенты чувствительности процесса к соответствующим факторам.

Обработка проведена при помощи программы мультилинейного регрессионного анализа<sup>6</sup> (МУРА), позволяющей исключать статистически незначимые шкалы аргументов. Результаты приведены в табл.2. В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что для описания нуклеофильной реакционной способности аминов с фиксированным субстратом достаточно двух переменных —  $\Sigma \sigma^*$  и  $E_N$ , характеризующих индукционный эффект заместителей и стерический эффект амина в целом. Такие

Таблица 1

Константы скорости ( $k_2 \cdot 10^3$ ,  $M^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) реакции аминов с алкилидидами в ацетонитриле,  $25^\circ$

№ п.п.	Нуклеофил	Субстрат		
		MeI, № 1	BtI, № 2	n-PrI, № 3
1	2	3	4	5
1.	MeNH <sub>2</sub>	$41,2 \pm 2,0$	$1,83 \pm 0,10$	$0,781 \pm 0,030$
2.	BtNH <sub>2</sub>	$27,4 \pm 0,8$	$1,03 \pm 0,06$	$0,406 \pm 0,020$
3.	BuNH <sub>2</sub>	$30,6 \pm 0,6$	$1,10 \pm 0,02$	$0,460 \pm 0,005$
4.	1-BuNH <sub>2</sub>	$20,7 \pm 0,4$	$0,774 \pm 0,035$	$0,340 \pm 0,010$
5.	1-PrNH <sub>2</sub>	$14,7 \pm 0,2$	$0,459 \pm 0,016$	$0,173 \pm 0,005$
6.	t-BuNH <sub>2</sub>	$8,90 \pm 0,10$	$0,190 \pm 0,006$	$0,0685 \pm 0,0032$
7.	c-HexNH <sub>2</sub>	$19,2 \pm 0,4$	$0,570 \pm 0,010$	$0,226 \pm 0,004$
8.	Me <sub>2</sub> NH	$319 \pm 14$	$13,4 \pm 0,3$	$4,25 \pm 0,05$
9.	Bt <sub>2</sub> NH	$77,8 \pm 1,0$	$1,27 \pm 0,01$	$0,329 \pm 0,003$
10.	Bu <sub>2</sub> NH	$63,9 \pm 0,3$	$1,00 \pm 0,02$	$0,268 \pm 0,003$

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5
11.	$i\text{-Bu}_2\text{NH}$	$22,1 \pm 0,2$	$0,274 \pm 0,008$	$0,0517 \pm 0,0030$
12.	$i\text{-Pr}_2\text{NH}$	$3,22 \pm 0,04$	$0,0187 \pm 0,0007$	$0,00272 \pm 0,00003$
13.	Пиперидин	$358 \pm 6$	$11,2 \pm 0,2$	$3,80 \pm 0,08$
14.	$\text{MeEtNH}$	$182 \pm 9$	$5,34 \pm 0,120$	$1,95 \pm 0,03$
15.	$\text{Me}_3\text{N}$	$490 \pm 12$	$10,2 \pm 0,4$	$2,93 \pm 0,04$
16.	$\text{Me}_2\text{BuE}$	$177 \pm 2$	$2,45 \pm 0,02$	$0,578 \pm 0,010$
17.	$\text{Me}_2\text{HexN}$	$185 \pm 3$	$2,36 \pm 0,02$	$0,580 \pm 0,016$
18.	$\text{Me}_2\text{BzN}$	$47,2 \pm 0,3$	$0,594 \pm 0,010$	$0,154 \pm 0,003$
19.	$\text{Et}_2\text{MeN}$	$102 \pm 2$	$0,974 \pm 0,030$	$0,182 \pm 0,009$
20.	N-Me-пиперидин	$112 \pm 2$	$0,855 \pm 0,024$	$0,245 \pm 0,004$
21.	$\text{Et}_3\text{N}$	$40,2 \pm 4,0$	$0,228 \pm 0,005$	$0,0382 \pm 0,0006$

Таблица 2

Параметры<sup>а), б)</sup> корреляции констант скорости реакции алифатических аминов с алкил-  
иодидами по уравнению (2)

№ п. п.	Субстрат	lgk		$\rho^*$		$\delta$		Станд.откл.		R <sup>в)</sup>
		норм.	нат.	норм.	нат.	норм.	нат.	норм.	нат.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	MeI	1,80 $\pm$ $\pm$ 0,30	0,87 $\pm$ $\pm$ 0,15	-1,99 $\pm$ $\pm$ 0,13	-2,36 $\pm$ $\pm$ 0,15	1,63 $\pm$ $\pm$ 0,13	0,77 $\pm$ $\pm$ 0,06	0,27	0,13	0,967
2.	EtI	-0,65 $\pm$ $\pm$ 0,21	-0,42 $\pm$ $\pm$ 0,14	-1,48 $\pm$ $\pm$ 0,09	-2,37 $\pm$ $\pm$ 0,15	1,78 $\pm$ $\pm$ 0,09	1,03 $\pm$ $\pm$ 0,06	0,23	0,15	0,977
3.	n-PrI	-1,03 $\pm$ $\pm$ 0,21	-0,75 $\pm$ $\pm$ 0,16	-1,30 $\pm$ $\pm$ 0,09	-2,36 $\pm$ $\pm$ 0,17	1,75 $\pm$ $\pm$ 0,09	1,15 $\pm$ $\pm$ 0,06	0,23	0,17	0,977

а) Значения "норм." -- в нормированном<sup>7</sup>, "нат." -- в натуральном масштабах;

б) шкалы  $\Sigma MR$  и  $n$  исключены по критерию Фишера на уровне 95%;

в) R -- коэффициент множественной корреляции.

факторы, как количество Н-Н связей в молекуле амина и его поляризуемость<sup>3</sup> в случае реакционной способности в отличие от основности<sup>3</sup> и сродства к протону<sup>4</sup> оказались статистически незначимыми. Таким образом, уравнение (2) сводится к уравнению (3), предложенному ранее<sup>1</sup>. Вместе с тем достаточно высокие

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta E_H \quad (3)$$

значения величины стандартного отклонения в нормированном масштабе говорят о возможном существовании неучтенных факторов структуры амина, влияющих на скорость исследуемой реакции.

Полученные коэффициенты ( $\lg k_0$ ,  $\rho^*$ ,  $\delta$ ) позволяют сравнить как интенсивность воздействия факторов структуры амина на скорость реакции в пределах одной реакционной серии, так и изменение влияния соответствующих эффектов при переходе от одной из них к другой. Оказалось, что в натуральном масштабе величины  $\rho^*$  мало зависят от вида заместителей в субстрате. Значения же  $\delta$ , напротив, возрастают от 0,77 для MeJ до 1,15 для n-PrJ, что связано с усилением стерического экранирования реакционного центра, уменьшающим общую скорость процесса (ср. величины  $\lg k_0$ ). Здесь интересно отметить, что природа растворителя, заметно сказывающаяся на скорости процесса (величины  $\lg k_0$  в табл.3), практически не влияет на чувствительность его как к электронному ( $\rho^*$ ), так и к пространственному ( $\delta$ ) влиянию структуры амина.

Для определения относительного влияния индукционного и стерического эффектов заместителей в нуклеофиле удобно пользоваться нормированными или стандартизованными, то есть приведенными к одному масштабу<sup>7</sup> коэффициентами  $\rho^*$  и  $\delta$  (колонки 5 и 7 табл.2). В серии № 1 индукционное влияние заместителей в аминe превалирует эффект стерического экранирования атома азота (соответствующие абсолютные величины равны 1,99 и 1,63), однако в сериях № 2 ( $\rho^*_{\text{норм.}} = 1,48$ ;  $\delta_{\text{норм.}} = 1,78$ ) и, особенно, № 3 (1,30 и 1,75) влияние доступности реакционного центра сказывается уже существеннее.

Обращает на себя внимание тот факт, что изменения величины  $\rho^*_{\text{норм.}}$  и  $\delta_{\text{норм.}}$  в зависимости от вида субстрата не совпадают с таковыми для этих же коэффициентов в натуральном



Таблица 3

Параметры<sup>а)</sup> корреляции констант скорости реакции али-  
фатических аминов с метилиодидом по уравнению (3)

№ п.п.	Условия	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	$s$	R
1.	Метанол 30°, 1	-1,06 ±0,22	-2,21 ±0,21	0,67 ±0,09	0,15	0,977
2.	Бензол 25°, 8	-0,91 ±0,22	-2,34 ±0,24	0,67 ±0,09	0,15	0,974
3.	Нитробензол 25°, 8	-0,69 ±0,25	-2,40 ±0,20	0,75 ±0,11	0,15	0,974
4.	Ацетонитрил 25°	0,87 ±0,15	-2,36 ±0,15	0,77 ±0,06	0,13	0,967

а) Обработка проведена в натуральном масштабе.

масштабе. Это обусловлено тем, что коэффициенты в нормиро-  
ванном масштабе определяются выражениями<sup>7</sup>:

$$\rho_{\text{норм.}}^* = \rho_{\text{нат.}}^* \frac{s(\Sigma \delta^*)}{s(\lg k)} \quad \text{и} \quad \delta_{\text{норм.}} = \delta_{\text{нат.}} \frac{s(E_N)}{s(\lg k)},$$

где  $s(x) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} [n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2]}$  при  $x = \lg k$ ,  $\Sigma \delta^*$  или  $E_N$ .

Ввиду того, что набор аминов во всех трех сериях постоянен, то постоянны и величины  $s(\Sigma \delta^*)$  и  $s(E_N)$ . Увеличение же  $s(\lg k)$  при переходе от MeI к PrI (см. различия в значениях  $k$  для № 8 и 12, табл.1) вызывает уменьшение  $\rho_{\text{норм.}}^*$ . Значение же  $\delta_{\text{норм.}}$  изменяется мало из-за того, что увеличение  $\delta_{\text{нат.}}$  в ряду MeI < EtI < n-PrI компенсирует увеличение  $s(\lg k)$ . Вместе с тем, если вклад индукционного и стерического эффектов оценивать отношением  $\rho^*/\delta$ , то независимо от масштаба (натуральный или нормированный) следует, что при переходе от MeI к n-PrI реакция становится относительно бо-

лее чувствительной к пространственному влиянию структуры аминов.

### Экспериментальная часть

Диметилбутиламин, диметилгексиламин, диэтилметиламин и N-метилпиперидин синтезировали по методу<sup>9</sup>; изо-бутиламин и изо-пропиламин -- по методу<sup>9</sup> (стр. 871). Ацетонитрил, амины и алкилиодиды очищали по известным методикам. Физико-химические константы очищенных веществ соответствовали литературным, чистота дополнительно контролировалась при помощи метода ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД.

В зависимости от скорости реакции и характера выделяющихся продуктов использовали следующие методы контроля.

1. Потенциометрическое аргентометрическое титрование образующегося иодид-иона. Метод применим ко всем исследованным реагентам, но неудобен при высоких скоростях процесса.

2. Кондуктометрическое определение изменения концентрации ионов по ходу реакции при помощи универсального моста Е7-4. Метод удобен для наблюдения за быстропротекающими процессами. Некоторые константы скорости получены двумя указанными методами, причем разница в их значениях не превышает 7%.

Расчет констант скоростей производили по общеизвестным формулам на основе измерения 2-3 кинетических кривых при различных исходных концентрациях амина для каждой реакции.

### ЛИТЕРАТУРА

1. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Реакц.способн. орган.соедин., 6, 1011 (1969).
2. С.В.Богатков, Л.В.Быстров, Р.И.Кругликова, Реакц.способн. орган.соедин., 15, 186 (1978).
3. А.Ф.Попов, Ж.П.Пискунова, Структура и основность аминов. В сб. "Проблемы физико-органической химии". Киев, "Наукова думка", 1978.
4. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, Реакц.способн.орган.соедин., 20, 3 (1983).
5. Б.В.Иоффе, Рефрактометрические методы в химии, Л., "Химия", 1974.

6. А.Ури, А.Туулметс, В.Палы, Реакц.способн.орг.соедин., 20, 117 (1983).
7. Э.Ферстер, В.Ренц, Методы корреляционного и регрессионного анализа, М., "Финансы и статистика", 1983, с.86.
8. А.Ф.Попов, И.П.Гельбина, Реакц.способн.орг.соедин., 14, 151 (1977).
9. Вейганд - Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, М., "Химия", 1968, с.486.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЗОЛОВ

А.Ф.Попов, Ж.П.Пискунова, В.Н.Матвиенко, А.А.Матвеев

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР  
г.Донецк, 340114

Поступило 14 февраля 1985 г.

Результаты по кинетике взаимодействия имидазола, N-метилимидазола и алифатических аминов с рядом субстратов (фенацилбромид, иодистый метил, транс-п-нитрофенил- $\beta$ -хлорвинилсульфон и п-нитрофенилтиоацетат) в различных растворителях использованы для количественной оценки индукционного ( $\Sigma\sigma^*$ ) и пространственного ( $E_M$ ) параметров структуры указанных азолов.

На основании полученных данных сделан вывод, что учета указанных эффектов недостаточно для описания нуклеофильной реакционной способности имидазола и N-метилимидазола.

Имидазол и его производные играют важную роль в различных химических и биохимических процессах. В реакциях нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода они заметно превосходят по реакционной способности близкие им по основности амины алифатического и ароматического рядов<sup>1,2</sup>. Однако до настоящего времени нет единого мнения относительно причин высокой активности этих соединений в реакциях нуклеофильного замещения. В связи с этим представляется важным получить количественные характеристики влияния структуры имидазола и его производных на их нуклеофильность.

Для решения указанной задачи использован следующий подход. Ранее<sup>3</sup> было показано, что нуклеофильная реакционная способность алифатических аминов хорошо описывается уравнением (1), где  $\Sigma\sigma^*$  характеризует индукционное влияние угле-

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N, \quad (1)$$

водородных фрагментов, присоединенных к атому азота,  $E_N$  -- стерическую доступность этого атома, а величины  $\rho^*$  и  $\delta$  -- чувствительность реакции к названным эффектам. Т.е., если имеется достаточное количество реакционных серий (больше двух), для которых известны величины  $\lg k_0$ ,  $\rho^*$  и  $\delta$  в уравнении (1), то по известным константам скорости реакций с участием имидазола и его производных можно оценить величины  $\Sigma \sigma^*$  и  $E_N$  для каждого из рассматриваемых азолов (см.<sup>4</sup>). Естественно, этот подход даст надежные результаты лишь при условии, что нуклеофильность азолов определяется только этими двумя факторами. Если же на рассматриваемую активность азолов наряду с индукционными и пространственными влияют другие эффекты их структуры, то величины  $\Sigma \sigma^*$  и  $E_N$ , найденные по данным для различных серий (или их комбинациям), будут значительно различаться между собой.

Поскольку нуклеофильность аминов различной структуры хорошо изучена в реакциях с фенацилбромидом в бензоле<sup>3</sup>, с транс-п-нитрофенил- $\beta$ -хлорвинилсульфоном в хлорбензоле<sup>5</sup> и с иодистым метилом в ацетонитриле<sup>6</sup>, то в настоящей работе изучена кинетика взаимодействия этих электрофилов с имидазолом и N-метилимидазолом, а также фенацилбромида с алифатическими аминами и названными азолом в ацетонитриле (табл.1,2).

Контрольные опыты показали, что скорость исследуемых нами реакций аминолиза различных субстратов описывается преимущественно уравнением второго (первого по каждому из реагентов) порядка (см.<sup>3,5,6</sup>). Иногда наряду с этим потоком наблюдается петок, обусловленный каталитическим действием второй молекулы исходного амина. В этих случаях интересующие нас константы скорости второго порядка определяли известными способами (см., например<sup>5</sup>).

Результаты обработки полученных констант скорости взаимодействия фенацилбромида с различными аминами в ацетонитриле (табл.1) по уравнению (1) вместе с аналогичными данными для других реакционных серий представлены<sup>\*</sup> в табл.3.

<sup>\*</sup>) Величины  $\Sigma \sigma^*$  и  $E_N$  для различных аминов взяты из работы<sup>3</sup>.

Таблица 1

Константы скорости реакций алифатических аминов с фенацилбромидом в ацетонитриле, 25°C

№ п.п.	Амины	$k \cdot 10^3$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$	№ п.п.	Амины	$k \cdot 10^3$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$
1	Метиламин	578 $\pm$ 5	10	Диизобутил-амин	37 $\pm$ 1
2	Этиламин	321 $\pm$ 3	11	Метилпропил-амин	1020 $\pm$ 10
3	Бутиламин	326 $\pm$ 2	12	Пиперидин	5310 $\pm$ 60
4	Изопропил-амин	91 $\pm$ 1	13	Триметиламин	1600 $\pm$ 10
5	Циклогексил-амин	133 $\pm$ 1	14	Диметилбутил-амин	170 $\pm$ 1
6	трет.-Октил-амин	14,0 $\pm$ 0,1	15	Диметилбен-зиламин	38,5 $\pm$ 0,5
7	Диметиламин	3320 $\pm$ 30	16	Диэтилметил-амин	53,7 $\pm$ 0,5
8	Диэтиламин	201 $\pm$ 1	17	Триэтиламин	8,34 $\pm$ 0,07
9	Дибутиламин	175 $\pm$ 2	18	Трипропиламин	3,85 $\pm$ 0,1

Таблица 2

Константы скорости ( $k \cdot 10^3$ ,  $M^{-1} \cdot c^{-1}$ ) реакций имидазола и N-метилимидазола с различными субстратами, 25°C

№ п.п.	Субстрат	Раствори- тель	Имидазол	N-Метил- имидазол
1	Фенацилбромид	Бензол		0,533 $\pm$ 0,030
2	Фенацилбромид	Ацетонитрил	16,3 $\pm$ 0,2	16,1 $\pm$ 0,5
3	транс-п-Нитрофе- нил- $\beta$ -хлорвинил- сульфон	Хлорбензол	2,26 $\pm$ 0,09	2,87 $\pm$ 0,05
4	Иодистый метил	Ацетонитрил	0,574 $\pm$ 0,030	0,612 $\pm$ 0,023
5	п-Нитрофенил- тиоацетат	Ацетонитрил	116 <sup>7</sup>	

Сопоставление полученных параметров реакций фенацилбромида в бензоле и ацетонитриле (табл.3, № 1 и 2) свидетельствует о том, что с ростом реакционной способности системы ( $lgk_0$ ) наблюдается заметное уменьшение ее чувствительности к электронному влиянию ( $\rho^*$ ) заместителей в амине и практичес-



Таблица 3

Параметры корреляции реакционной способности аминов  
по уравнению (I)

№ п.п	Субстрат	Раствори- тель, 25°C	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	N (чи- сло то- чек
1	Фенацилбро- мид <sup>3</sup>	Бензол	$0,82 \pm 0,20$	$3,24 \pm 0,20$	$1,38 \pm 0,07$	20
2	Фенацилбро- мид	Ацетонит- рил <sup>a)</sup>	$2,22 \pm 0,22$	$2,34 \pm 0,23$	$1,31 \pm 0,08$	18
3	транс-п- Нитрофенил- -β-хлорви- нилсульфон <sup>5</sup>	Хлорбен- зол	$4,00 \pm 0,31$	$4,78 \pm 0,29$	$1,70 \pm 0,11$	22
4	Иодистый метил <sup>6</sup>	Ацетонит- рил	$0,87 \pm 0,11$	$2,36 \pm 0,12$	$0,77 \pm 0,06$	21
5	п-Нитрофе- нилтио- ацетат <sup>8</sup>	Ацетонит- рил	$4,80 \pm 0,19$	$3,34 \pm 0,19$	$2,53 \pm 0,10$	8

a)  $s = 0,21$ ;  $R = 0,974$

кое постоянство чувствительности к пространственному влиянию ( $\delta$ ) молекулы амина. К сожалению, из-за ограниченного набора данных (всего лишь два растворителя) в настоящее время трудно определить, чем обусловлено наблюдаемое явление.

Используя значения  $\lg k_0$ ,  $\rho^*$  и  $\delta$  для четырех серий (№№ 2-5 в табл.3) и соответствующие константы скорости (№№ 2-5 в табл.2) описанным выше способом было найдено, что для имидазола  $\Sigma \sigma^* = 1,26 \pm 0,53$  и  $E_N = -0,63 \pm 0,27$ . Для N-метилимидазола же (№№ 1-4 в табл.2 и 3) ошибки в определении  $\Sigma \sigma^*$  и  $E_N$  превышают сами величины ( $\Sigma \sigma^* = 1,18 \pm 1,78$  и  $E_N = -0,64 \pm 0,71$ ), т. е. здесь результаты различных серий не согласуются между собой. Полученные величины  $\Sigma \sigma^*$  и  $\delta$  для имидазола близки (в пределах ошибок определения) к аналогичным значениям для пиридина ( $\Sigma \sigma^* = 1,50 \pm 0,19$  и  $E_N = -0,24 \pm 0,14^4$ ). Из этого следует, что функциональный атом азота в пятичленном кольце ими-

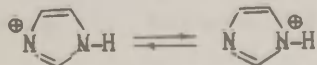
дазола, несмотря на меньший размер цикла, стерически экранирован примерно так же (или даже несколько больше), как и в шестичленном кольце пиридина.

Для оценки величин  $\Sigma \sigma^*$  и  $E_N$  можно применить и несколько иной подход, чем описано выше. Известно<sup>9</sup>, что основность третичных аминов практически не зависит от пространственного влияния, а определяется только индукционным эффектом их структуры и описывается<sup>10</sup> уравнением

$$pK_a = 9,55 - 3,23 \Sigma \sigma^* \quad (2)$$

Подставляя в это уравнение  $pK_a$  имидазола, равное  $7,0^2$ , получаем для него значение  $\Sigma \sigma^* = 0,79$ . Использование этой величины в уравнении (1) для серий № 2-5 (табл.2 и 3) приводит к  $E_N = -2,18 \pm 0,32$ . На основании данных по основности N-метилимидазола ( $pK_a = 7,3^2$ ) аналогичным способом по сериям № 1-4 (табл.2 и 3) вычислены  $\Sigma \sigma^* = 0,70$  и  $E_N = -2,05 \pm 0,41$ .

Различия в индукционной и пространственной характеристиках, полученных этими двумя методами, свидетельствуют о том, что, вероятнее всего, нуклеофильная реакционная способность имидазола и N-метилимидазола зависит не только от индукционного и стерического эффектов их структуры, но и от еще каких-то факторов, не учитываемых уравнением (1). Изменение вкладов этих факторов при переходе от одной реакционной серии к другой и обуславливает то обстоятельство, что величины  $\Sigma \sigma^*$  и  $E_N$  так резко меняются при изменении количества и характера реакций, используемых для расчета этих параметров. Т.е. этих двух эффектов (индукционного и пространственного) недостаточно для описания нуклеофильности рассматриваемых азолов. Дополнительным эффектом здесь может быть стабилизация имидазольным ядром положительного заряда, возникающего в ходе процесса за счет распределения его между атомами азота<sup>11</sup>:



При отсутствии указанной стабилизации в других циклических аминах, как например в пиридине, расчет  $\Sigma \sigma^*$  и  $E_N$  различными методами по разным реакционным сериям дает совпадающие результаты<sup>4</sup>.

## Экспериментальная часть

Все использованные амины, субстраты и растворители очищали известными методами.

Кинетические измерения проводили спектрофотометрически (по убыли субстрата), кондуктометрически (по накоплению ионов) или аргентометрическим титрованием выделяющегося в ходе реакции галогенид-иона. Константы скорости рассчитывали из нескольких параллельных измерений.

Были выделены не описанные в литературе продукты взаимодействия фенацилбромида с имидазолом и N-метилимидазолом.  $\alpha$ -Имидазолилацетофенон (выход 80%), т.пл. 118–119,5° (из смеси гексан-бензол 3:1). Найдено %: C 71,26; H 5,51; N 15,07;  $C_{11}H_{10}ON_2$ . Вычислено %: C 70,95; H 5,41; N 15,04. Бромгидрат  $\alpha$ -N-метилимидазолилацетофенона (выход 85%), т.пл. 114–120°C. Найдено %: C 51,40; H 4,74; N 10,09; Br 28,31.  $C_{12}H_{13}ON_2Br$ . Вычислено %: C 51,57; H 4,66; N 9,96; Br 28,42. ЯМР-спектры соответствуют указанным соединениям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали. В сб.: "Механизмы органических реакций и межмолекулярные взаимодействия". Киев, "Наукова думка", 1979.
2. В.А.Дадали. В сб.: "Межмолекулярные взаимодействия и реакционная способность". Киев, "Наукова думка", 1983.
3. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина. ДАН СССР, 203, 343 (1972).
4. А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина. Реакц.способн.орг.соедин., 14, 151 (1977).
5. А.Ф.Попов, В.В.Кравченко, Ж.П.Пискунова, Л.И.Костенко. Реакц. способн.орг.соедин., 16, 327 (1979).
6. А.А.Матвеев, Ж.П.Пискунова, В.А.Пальм, А.Ф.Попов. этот сборник, с. 110--118.
7. T.Kömlives, A.F.Marton, F.Dutka, Z.Naturforsch., B30b, 138 (1975).
8. F.Dutka, T.Kömlives, A.F.Marton. Magy.Kem.Folloirat, 82, 465 (1976).
9. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических ре-

акций. Л., "Химия", 1977.

IO. E.Folkers, O.Rungtist. J.Org.Chem., 29, 830 (1964).

II. В.А.Дадали, Л.М.Литвиненко, С.А.Лаплин, Ю.С.Симаненко.  
ДАН СССР, 219, 1161 (1974).

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

1.	И.А. К о п п е л ь, У.Х. М ё л ь д е р, В.А. П а л ь м. Ab initio SCF ICAO MO расчеты молекул. IV. Расчет сродств к протону. Сопоставление с экспериментом. .	3
2.	Зденек С л а в и н а. Изомерия химических реаген- тов -- новый осложняющий фактор при сравнении теоре- тических и экспериментальных параметров реакционной способности. ....	45
3.	А. Т у у л м е т с, М. Х ы р а к, Э. П и л ь, А. Р и й к о я. Кинетика образования реактива Гри- ньяра при малых добавках этилового эфира. ....	93
4.	С.П. Т у м к я в и ч ю с, Л.П. С а л и ц к а й т е, П.Й. В а й н и л а в и ч ю с. Изучение передачи электронных эффектов заместителей в 5-замещенных 2-гидразинопиримидинах. ....	102
5.	А.А. М а т в е е в, Ж.П. П и с к у н о в а, В.А. П а л ь м, А.Ф. П о п о в. Факторы, влияющие на скорость реакции Меншуткина. I. Влияние струк- туры амина. ....	110
6.	А.Ф. П о п о в, Ж.П. П и с к у н о в а, В.Н. М а т в и е н к о, А.А. М а т в е е в. Ис- следование реакционной способности азолов. ....	119

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника.
3. Математические символы, напр.  $\log$ ,  $\max$ , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; необходим поэтому идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5):



- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
- в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behaviour", а не "behaviour" и т.д.).
8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin.", после 1975 года -- "Organic Reactivity".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

I py6.-